

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie

minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur C.K. Jørgensen

**" ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES
COUCHES D'OXYDE PASSIVANTES SUR L'ALUMINIUM "**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Milena KOUDELKOVA
de Tchécoslovaquie

Thèse No 1883

Clausthal-Zellerfeld
Böneck-Druck

1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545917_0040

UNIVERSITE DE GENEVE

Département de Chimie

minérale, analytique et appliquée

FACULTE DES SCIENCES

Professeur C.K. Jørgensen

**" ETUDE ELECTROCHIMIQUE ET SPECTROSCOPIQUE DES
COUCHES D'OXYDE PASSIVANTES SUR L'ALUMINIUM "**

THESE

présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Genève
pour obtenir le grade de docteur ès sciences chimiques

par

Milena KOUDELKOVA
de Tchécoslovaquie

Thèse No 1883

Clausthal-Zellerfeld
Böneck-Druck

1978

La faculté des Sciences, sur le préavis de Messieurs
C.K. JØRGENSEN, professeur ordinaire et J. AUGUSTYNSKI, chargé de
cours (Dpt. de chimie minérale et analytique) codirecteurs de thèse
et D. LANDOLT, professeur (EPF Lausanne) autorise l'impression de
la présente thèse, sans exprimer d'opinion sur les propositions qui
y sont énoncées.

Genève, le 20 Septembre 1978

Le Doyen

Bernard LEVRAT



Les recherches faisant l'objet de ce travail ont été effectuées au cours des années 1974 - 1978, sous la direction du Professeur C.K. Jørgensen et du Docteur J. Augustynski dans les laboratoires de chimie et électrochimie appliquées.

Je tiens à remercier ici le Professeur C.K. Jørgensen et le Docteur J. Augustynski, Chargé de cours, pour l'aide qu'ils m'ont apportée tout au long de ce travail.

Je remercie également le Professeur D. Landolt de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, qui a très aimablement accepté de faire partie du jury de cette thèse.

Mes remerciements vont enfin à tous les membres du personnel administratif et technique, ainsi qu'à tous mes collègues de Laboratoire.

A MES PARENTS.

1. INTRODUCTION.

1.1. L'oxyde superficiel.

1.1.1. Formes cristallines de l'alumine.

1.1.2. Solubilité.

1.1.3. Films d'oxyde formés à l'air.

1.1.4. Films d'oxyde formés en solution aqueuse.

1.1.5. Films d'oxyde formés par anodisation.

1.2. Interfaces métal-oxyde-solution.

1.3. Potentiel de corrosion, potentiel critique.

1.4. Corrosion par piqûres, phénomène de dépassivation.

2. METHODES EXPERIMENTALES.

2.1. Les courbes de polarisation potentiostatiques.

2.2. La spectroscopie photoélectronique induite par des rayons X.

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

3.1. Cellule d'essais.

3.2. Solutions.

3.3. Echantillons.

3.4. Appareils.

4. RESULTATS.

4.1. Comportement anodique de l'aluminium métallique en présence de chromates et de chlorures. Composition des films passivants formés à sa surface.

4.1.1. Potentiels stationnaires.

4.1.2. Courant à l'état passif, potentiel critique.

4.1.3. Composition des films formés en présence de chromates.

4.1.4. Discussion.

4.2. Comportement anodique de l'aluminium métallique en présence de molybdates et de chlorures. Composition des films passivants formés à sa surface.

4.2.1. Potentiels stationnaires.

4.2.2. Courant à l'état passif, potentiel critique.

4.2.3. Composition des films formés en présence de molybdates.

4.2.4. Discussion.

4.3. Comportement anodique de l'aluminium métallique en présence de différents mélanges d'anions inhibiteurs.

4.3.1. Discussion.

5. CONCLUSIONS.

1. INTRODUCTION.

Le comportement électrochimique de l'aluminium est très fortement influencé par les propriétés physiques, chimiques et mécaniques du film d'oxyde dont il est toujours et presque instantanément recouvert. Le potentiel d'équilibre E_0 de la réaction $Al = Al^{3+} + 3e$, calculé à partir des données thermodynamiques, est de $-1,66$ V vs ENH. (1) Les valeurs de potentiel, déterminées expérimentalement, diffèrent sensiblement de la valeur thermodynamique. (2,3) Ceci est dû, non seulement à la difficulté d'obtenir des surfaces d'aluminium non recouvertes d'oxyde, mais aussi à la grande affinité de dégagement d'hydrogène aux potentiels aussi bas.

Le film d'alumine, bien que très mince, confère à l'aluminium, grâce à sa relative inertie chimique, une bonne résistance à la corrosion. Sa stabilité dépend, en plus du pH, de la nature des ions présents en solution. Sous l'action particulière des ions agressifs comme par ex. Cl^- , Br^- , F^- , l'aluminium peut subir une corrosion par piqûres même dans le domaine du pH où l'alumine est relativement stable ($4 < pH < 8$). Dans cette étude nous nous intéressons à l'action des anions qui jouent, vis à vis de l'aluminium, le rôle d'inhibiteurs, en déplaçant le potentiel critique de piqûration du métal vers les valeurs plus positives. Dans le but d'obtenir une meilleure compréhension du mécanisme de cette action inhibitrice, nous avons étudié le comportement anodique de l'aluminium et la composition moyenne des films d'oxyde formés en présence de différents anions inhibiteurs dans la solution de NaCl 0,1M.

1.1. L'oxyde superficiel.

1.1.1. Formes cristallines de l'alumine.

Les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes d'aluminium peuvent se présenter sous plusieurs formes cristallines dont quatre ont été décelées dans les films d'oxyde passivants :

- $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ - le corindon, hexagonal, densité 4 g/cm^3 . Il existe dans la nature et peut être aussi formé, soit par l'anodisation en milieu des sels fondus (4,5,6), soit par l'oxydation thermique de l'aluminium dans une atmosphère d'oxygène à 800°C . (7)
- $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - la boehmite, orthorhombique, densité 3 g/cm^3 . Elle est présente dans les films anodiques formés à des basses tensions ($< 20 \text{ V}$). La variété que l'on trouve dans les films formés par l'immersion de l'aluminium dans l'eau entre 20°C et 90°C et qui se forme également à la suite du vieillissement de l'hydroxyde d'aluminium amorphe diffère de la boehmite par sa teneur en eau. (8) Sa composition peut être écrite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ où $1,8 < x < 2,5$ et elle s'appelle la pseudo-boehmite.
- $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ - la γ -alumine, cubique, densité $3,4 \text{ g/cm}^3$. C'est la principale composante des films anodiques où elle se trouve sous une forme appelée γ' -alumine ayant une structure désordonnée. (9,10) Il a été démontré qu'il fallait une certaine quantité d'eau pour stabiliser la structure de spinelle de γ' -alumine. (11) La structure de spinelle correspond à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/5 \text{ H}_2\text{O}$. (8)
- $\beta - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ - la bayerite, monoclinique, densité $2,5 \text{ g/cm}^3$. Elle compose la partie externe des films formés dans l'eau. (12)

Il est intéressant de remarquer que la variété la plus stable thermodynamiquement - la gibbsite - n'a jamais été décelée dans les films passivants sur l'aluminium. Toutes les formes cristallines énumérées ci-dessus sont des phases thermodynamiquement métastables du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$.

1.1.2. Solubilité.

L'influence du pH sur la solubilité des différentes formes d'alumine est

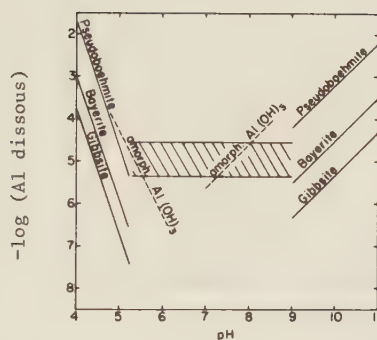


Fig.1. Influence du pH sur la solubilité des différentes variétés cristallines de Al_2O_3 . (8)

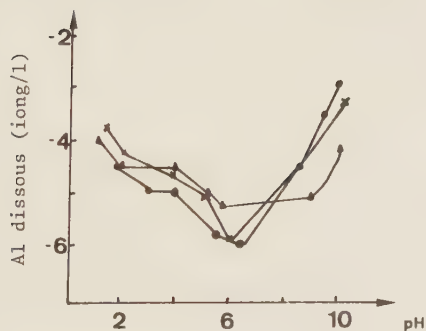


Fig.2. Solubilité d'un film d'oxyde formé sur l'aluminium par anodisation exposé pendant 24 h à des solutions de pH différents, contenant 0,1 N de chromate (▲), de sulfate (x) ou de chlorure (●). (16)

représentée sur la fig.1,p.3. L'extrapolation des lignes de solubilité dans le domaine du pH intermédiaire ($5 < \text{pH} < 9$), afin d'obtenir le pH de la solubilité minimale (pH 5,1 (13)) ne serait pas justifiée. (8) Selon Gayer et al. (14), la concentration de Al(III) serait constante (10^{-5} M) dans ce domaine du pH. En général, le film d'oxyde passivant est considéré comme stable, en absence d'ions qui modifient sa solubilité, dans le domaine du pH 4,5 - 8,5. (7)

Les différences de solubilité suivant la variété d'oxyde peuvent provoquer des dissolutions préférentielles des films passivants, souvent composés de plusieurs formes cristallines d'alumine. Ce phénomène favoriserait la formation de pores et de piqûres. (15)

La solubilité des films d'oxyde augmente en présence de certains ions. Lorking et Mayne ont étudié l'influence de toute une série d'anions sur la solubilité d'un film d'oxyde formé par anodisation. (16) Ils ont constaté (fig.2,p.3) que l'effet des chromates, des sulfates et des chlorures était assez semblable. De ce fait, l'explication de l'agressivité des ions Cl^- vis à vis de l'aluminium basée sur l'augmentation de solubilité du film passivant en leur présence, doit être exclue.

1.1.3. Films d'oxyde formés à l'air.

L'aluminium métallique exposé à l'air s'oxyde rapidement et forme, à sa surface, un film d'oxyde passivant dont l'épaisseur atteint, après quelques minutes, 15 - 30 Å. (17) Cette oxydation initiale rapide est suivie d'une croissance plus lente du film qui est de 2 - 3 Å par mois à l'air sec. (12) L'épaisseur maximale des films formés à l'air, au-dessous de 400°C , atteint environ 100 Å. (18)

Selon Hart (19) la cinétique de la croissance du film suit d'abord une loi logarithmique et ensuite, à partir d'une certaine épaisseur, une loi logarithmique inverse, cād $1/\delta = A - B \ln t$ où δ est l'épaisseur du film au temps t et A,B sont des constantes. Ce changement dans la cinétique peut être expliqué à partir de la théorie des films minces de Cabrera et Mott. (20)

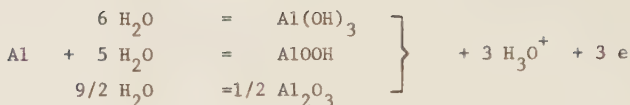
Les films formés à l'air, comme ceux formés par immersion en solution aqueuse ou par anodisation sont composés d'une couche compacte, adjacente au métal, et d'une couche poreuse probablement constituée à partir de la couche compacte par l'hydratation de celle-ci. (21,22) C'est la partie compacte du film passivant qui, grâce à sa faible perméabilité, est à l'origine de la bonne résistance de l'aluminium à la corrosion. Selon Hunter et Fowle (21) l'épaisseur de la couche compacte est indépendante du temps et elle varie uniquement avec la température. A la température ambiante, son épaisseur maximale est environ 10 Å. Par contre l'épaisseur de la couche poreuse est fonction du temps, de la température et de l'environnement (par ex. pour les films formés à l'air, elle dépend du degré d'humidité).

C'est probablement en raison des difficultés d'investigation des films minces et de reproductibilité des conditions expérimentales que l'on trouve des données contradictoires sur la composition des films passivants sur l'aluminium formés à l'air. Les films formés à l'air sec et à 20°C étudiés par Tajima (23), étaient composés d'oxyde amorphe et c'est cette composition qui est généralement acceptée maintenant. En plus, la présence de l'oxyde d'aluminium amorphe dans le film formé à l'air facilite l'interprétation du mécanisme de son épaissement en solution aqueuse.

1.1.4. Films d'oxyde formés en solution aqueuse.

Le produit de la réaction entre l'oxyde d'aluminium passivant et l'eau est identique au film formé par la réaction de l'eau sur l'aluminium non recouvert. (24,25) Même les vitesses respectives des ces deux réactions sont comparables bien que celle de la réaction du métal non recouvert soit quelque peu plus élevée. (24) Cela a amené Bernard et Randall (25) à suggérer la formation, sur l'aluminium non recouvert, d'un oxyde transitoire, comparable à l'oxyde d'aluminium amorphe composant la partie compacte du film passivant.

Les réactions partielles anodiques et cathodiques peuvent être écrites comme suit : (8)



Le potentiel mesuré lors de l'immersion de l'aluminium dans l'eau, qui dépend de la composition du film formé, prend des valeurs variant entre -1,47 et -1,55 V vs ENH. (26)

La vitesse de croissance du film diminue avec le temps et l'épaisseur finale dépend de la température, de la teneur en oxygène dissous, de la nature des ions présents en solution et du pH. (8)

Selon Hart (12) on peut distinguer trois étapes dans la formation des films sur l'aluminium immergé dans l'eau à des températures $< 60^\circ\text{C}$:

- 1) l'épaississement de la partie amorphe du film préexistant (jusqu'à une épaisseur de $80 - 100 \text{ \AA}$)
- 2) formation de la pseudoboehmite
- 3) formation des grands cristaux (diamètre $1000 \text{ \AA}$) de bayerite qui empêche la croissance ultérieure du film

La première étape mentionnée par Hart est souvent considérée comme une période d'induction pendant laquelle il ne se passe aucune réaction apparente sur la surface. La durée de cette période d'induction t_0 diminue avec l'augmentation de la température. L'existence de cette période d'induction est attribuée soit à l'hydratation du film initial (27) soit à la nucléation de l'hydroxyde d'aluminium. (24)

Cette première étape est suivie d'une croissance rapide de la pseudoboehmite qui contient entre 18 - 45 % d'eau (en comparaison avec 15 % d'eau dans la boehmite) et dont la densité est de $2,4 \text{ g/cm}^3$. (27,28) Vedder et Vermilyea (24) confirment ces résultats en spécifiant que le mécanisme de formation de la pseudoboehmite par la dissolution et la reprécipitation, lent pour les composés peu solubles, favorise la formation de la pseudoboehmite non cristalline plutôt que la formation des composés cristallins.

La vitesse de dissolution de l'oxyde amorphe est limitée par la vitesse de

l'hydrolyse des liaisons $Al - O$. Cette dissolution est donc suivie par la précipitation de la pseudoboehmite dont le degré de cristallisation diminue avec la température.

La croissance de la pseudoboehmite peut être suivie ou accompagnée par la cristallisation de la bayerite. (8) Pour les températures $< 60 - 90^{\circ}C$ (les valeurs de cette température de transition varient selon les auteurs) la croissance de la pseudoboehmite, après avoir atteint une épaisseur maximale d'environ $1000 \text{ \AA}$, s'arrête quand la cristallisation de la bayerite commence. Ceci peut être expliqué de la manière suivante: la bayerite, à cause de sa plus faible solubilité, réduit la concentration d'équilibre de $Al(III)$ en solution au dessous d'une certaine valeur critique nécessaire à la précipitation de la pseudoboehmite. La croissance de la bayerite est lente et sa vitesse est contrôlée par la vitesse de diffusion de l'eau (probablement sous forme des ions H_3O^+ et OH^-) à travers la couche de la pseudoboehmite. La diffusion en sens inverse c'est-à-dire celle de Al^{3+} paraît peu probable en absence d'un champ électrique suffisant.

Le pH n'influence que très peu la formation des films d'oxyde dans l'eau dans le domaine $4 < pH < 10$. (29) La durée de la période d'induction, la vitesse de croissance et la teneur du film en bayerite ne sont pas influencées, seule l'épaisseur finale en dépend, elle est un peu plus importante aux pH plus élevés. Par contre la nature des anions présents en solution influence la vitesse de croissance du film. Beaucoup d'anions agissent comme inhibiteurs de la croissance et parmi les plus efficaces se trouvent les silicates et les phosphates. (29,24) Le mécanisme d'inhibition n'est pas clairement établi mais au vu du mécanisme de formation des films dans l'eau, on pourrait penser que l'adsorption des anions sur certains sites de l'oxyde, entrave la pénétration des molécules d'eau dans le film. Les anions présents en solution lors de la formation de l'oxyde peuvent influencer la stabilité chimique du film formé. Ainsi par exemple, les oxydes formés en présence de sulfates ou acétates sont moins stables chimiquement que les oxydes formés dans l'eau pure. (29)

La température influence très fortement la "qualité" des films d'oxyde c'est-à-dire leur porosité, leur état cristallin et leur degré d'hydratation. Les films formés dans l'eau à $100^{\circ}C$ ont été beaucoup étudiés à cause du fait que cette température est employée pour le colmatage des films poreux. Ces films

sont composés de la pseudoboehmite bien cristallisée et contenant environ 27% d'eau. (24) L'existence d'une couche compacte est supposée par analogie avec des films formés à l'air ou par anodisation. La croissance du film est rapide jusqu'à l'épaisseur d'environ 3000 Å et beaucoup plus lente ensuite. La porosité diminue avec le temps et elle est à peu près de 10% après 40 minutes. (30)

Le colmatage est un traitement des films poreux permettant de diminuer leur porosité. Il se fait par l'immersion dans l'eau ou dans les solutions aqueuses des certains sels à 100°C. Il existe deux théories sur le processus responsable de la diminution de la porosité. La première propose la formation de la boehmite cristalline qui, en remplissant les pores, diminue ainsi la porosité du film. (31) La boehmite se formerait plutôt par l'hydratation du film initial que par la réaction directe entre l'alumine et l'eau, comme l'a proposé Hart. (32) La seconde théorie est due à Murphy (33) qui propose un mécanisme basé sur un échange entre les anions incorporés dans la partie poreuse du film (films poreux formés par l'anodisation) et les ions hydroxyles du milieu colmatant. Ceci permettrait la formation d'un film inerte et protecteur sur la surface poreuse initiale. Selon Diggle et al. (31) ces deux mécanismes sont complémentaires.

Le même mécanisme reste valable pour les colmatages effectués dans les solutions de certains sels (chromate, dichromate); seule la forme sous laquelle les anions sont incorporés dans le film reste à déterminer.

1.1.5. Films d'oxyde formés par anodisation.

Les films passivants naturels, formés spontanément à l'air ou en solution aqueuse, sont très minces et de ce fait difficiles à étudier. Des films plus épais et mieux définis sont formés par anodisation de l'aluminium à des tensions allant de 10 jusqu'à une centaine de volts. (34,9) La possibilité d'anodiser l'aluminium à des tensions aussi élevées sans qu'il y ait un dégagement d'oxygène est due à la faible conductivité électronique de l'alumine (différence entre la bande de valence et la bande de conduction est d'environ 7 eV). Cela implique que la conductivité

des films d'alumine est donc essentiellement ionique et que ce sont les cations et les anions qui transportent le courant. La fraction du courant transportée respectivement par les cations ou les anions dépend de la valeur du champ électrique dans le film et de la nature de l'électrolyte utilisé. (35,36)

En fonction de l'électrolyte employé, on obtient deux sortes très différentes de films anodiques. L'utilisation des électrolytes dans lesquels les films formés sont peu solubles (tartrate ou borate d'ammonium à pH 5 - 7) mène à la formation des films compacts. Leur épaisseur maximale, limitée par la tension de rupture diélectrique de l'oxyde, est de 7000 - 10 000 Å. (31) Ils sont constitués d'une couche compacte de γ' -alumine stabilisée par une petite quantité d'eau. En raison de leur faible porosité ils ne sont que peu contaminés par les anions de l'électrolyte.

Les films poreux, constitués d'une couche compacte et d'une couche poreuse, sont formés dans les électrolytes tels que par ex. H_2SO_4 ou H_3PO_4 , dans lesquels les films d'oxyde sont partiellement solubles. Ils sont plus épais que les films compacts et ceci grâce à l'épaississement de la couche poreuse (3000 Å /min. dans H_2SO_4 à 10 mA/cm² (37)). La couche poreuse est constituée par l'oxyde d'aluminium amorphe, très fortement hydraté. Elle est perméable aux anions de l'électrolyte qui y sont incorporés en assez grande quantité (par ex. une concentration de 10 - 17% a été mesurée pour les anions SO_4^{2-} (38)).

Les mesures d'impédance à courant alternatif de fréquence variable ont permis de mettre en évidence l'existence d'un gradient de concentration des deux constituants de l'oxyde à travers le film. (39,40) Ce gradient peut être expliqué par le fait que la formation de l'oxyde a lieu simultanément aux deux interfaces (l'une métal-oxyde et l'autre oxyde-solution) par l'intermédiaire de deux transports ioniques différents : le transport des cations métalliques (l'interface métal-oxyde) et le transport anionique (l'interface oxyde-solution). (35) De ce fait, il existe une région proche du métal, qui contient un excès d'ions métalliques et d'électrons pris dans les lacunes anioniques. Ces lacunes

anioniques sont créées par les ions OH^- qui, sous l'effet du champ électrique, migrent vers l'intérieur du film et se substituent aux ions O^{2-} dans la maille cristalline.

Ceci montre bien la complexité des phénomènes rencontrés dans les études des films d'oxyde superficiels et la difficulté de transposer les résultats obtenus avec les oxydes à trois dimensions aux films passivants naturels.

1.2. Interfaces métal - oxyde - solution.

Dans le cas d'un métal recouvert d'un film d'oxyde, en équilibre avec une solution électrolytique, il y a deux interfaces à considérer : l'interface métal-oxyde et l'interface oxyde-solution. Les propriétés des ces deux interfaces, et plus particulièrement celles de l'interface oxyde-solution, influencent le comportement cinétique d'une telle électrode. Le film d'oxyde peut se comporter comme un conducteur, un semiconducteur ou un isolant. Si son comportement est proche de celui d'un semiconducteur, alors les propriétés des deux interfaces dépendent aussi de son épaisseur, qui peut même devenir le facteur déterminant. Très souvent le film d'oxyde comporte des défauts mécaniques ou présente une certaine solubilité dans la solution, et alors le métal entre aussi en équilibre avec la solution.

La surface d'un métal (oxyde) en équilibre avec une solution peut être soit chargée (positivement ou négativement) soit neutre. Ce phénomène est attribué à la formation des complexes aquos entre le métal et les molécules d'eau adsorbées. Ces complexes peuvent acquérir une charge positive, résultante d'une chimisorption des protons à leur surface, ou une charge négative due aux groupements hydroxyles superficiels.* (41) Les interfaces neutres (charge superficielle nulle) sont caractérisées par la valeur de point ou potentiel de charge zéro.

* On considère les ions H_3O^+ et les ions OH^- comme espèces déterminantes du potentiel de l'interface.

Le point de charge zéro (point ch.z.), exprimé en une valeur de pH, caractérise les interfaces oxyde non conducteur (par ex. en poudre)-solution. Le potentiel de charge zéro (p.ch.z.) caractérise les interfaces métal (oxyde conducteur)-solution et il est lié à la fonction de travail du métal. (42) La connaissance de p.ch.z. est importante car c'est à partir de ce potentiel que les ions autres que H_3O^+ et OH^- peuvent être adsorbés (en absence d'une adsorption spécifique) cād qu'ils peuvent déplacer les molécules neutres dont l'adsorption est maximale au p.ch.z.. Les valeurs du p.ch.z. de l'aluminium citées dans la littérature doivent être prises avec une certaine réserve à cause des difficultés expérimentales rencontrées dans leur déterminations (l'oxydation rapide de l'aluminium et la réduction de H_3O^+ mènent plutôt à un potentiel mixte). Le p.ch.z. déterminé par l'immersion est de -0,523 V (43), celui estimé par Antropov est de -0,4 V (44). Andersen et al. (45) ont déterminé les "scrape potentials" E_{sc} de toute une série de métaux. Pour certains, $E_{\text{sc}} = \text{p.ch.z.}$ mais, selon ces auteurs, ceci n'est pas le cas pour l'aluminium. Par contre selon Bard (46), la valeur de E_{sc} de l'aluminium donnée par ces auteurs (-1,56 V à pH=7) serait plus correcte, comme p.ch.z. de l'aluminium que les valeurs précédentes.

L'interface métal-oxyde a été beaucoup étudiée en liaison avec les propriétés à l'état solide des semiconducteurs. Dans tous ces travaux on considère le film d'oxyde comme semiconducteur déposé sur un support métallique. En transposant les propriétés des oxydes à trois dimensions aux films d'oxyde passivants, Vijn relie les propriétés de l'état solide au comportement électrochimique. (37) L'utilisation des ces résultats est sujette à deux limitations : d'abord, ils ne tiennent pas compte de l'influence du métal sur les propriétés du film d'oxyde et ensuite, les films d'oxyde passivants ou les films des produits de corrosion ne peuvent pas toujours être assimilés à des semiconducteurs.

Le point ch.z. des oxydes dépend de leurs propriétés à l'état solide cād de la stoechiométrie, et plus particulièrement à la surface, de la structure cristalline et du degré d'hydratation. La tendance générale

des oxydes à augmenter leur point ch.z. quand leur degré d'hydratation augmente, peut être illustrée par l'exemple de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. (47) Le point ch.z. de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ anhydre correspond au pH 6,7 et celui de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydraté au pH 9,2.

Aux pH $> \text{pH}_{\text{point ch.z.}}$, la surface d'oxyde est chargée négativement ce qui favorise l'adsorption des cations présents en solution. Le comportement de surfaces du côté anodique de point ch.z. est décrit par l'un des deux mécanismes suivants:

Le mécanisme A correspond au cas où les anions de la solution ne remplacent pas les ions OH^- adsorbés à la surface. Un tel système est réversible par rapport aux protons et la densité de charge superficielle ne dépend que de l'activité $a_{\text{H}_3\text{O}^+}$. Ce comportement est observé pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ en présence des ions NO_3^- , ClO_4^- et Cl^- . Ainsi, le point ch.z. de la poudre de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dans une solution de KNO_3 10^{-3} M correspond au pH 4,7 et celui dans KNO_3 10^{-1} M au pH 4,8. Ceci signifie qu'il n'y a pas d'adsorption spécifique des ces ions sur la surface de l'oxyde.

Le mécanisme B s'applique lorsqu'en plus de l'adsorption des protons il y a aussi un échange des OH^- avec les anions présents en solution. Dans ce cas la densité de charge superficielle dépend en plus du pH, de l'activité de l'anion.

Etant donné que toutes les mesures de point ch.z. sont effectuées sur des précipités, leur utilisation, lorsqu'il s'agit des films d'oxyde à la surface d'un métal, paraît aléatoire. En plus, les variétés cristallines étudiées ne correspondent souvent pas à celles présentes dans les films passivants.

1.3. Potentiel de corrosion, potentiel critique.

Le potentiel stationnaire, établi lors de l'immersion de l'aluminium dans une solution électrolytique, est très fortement déplacé (d'environ 500 - 700 mV) par rapport au potentiel d'équilibre (-1,66 V). Sa valeur se trouve entre les deux valeurs des potentiels d'équilibre correspondants respectivement à la réaction anodique de dissolution

du métal et à la réaction cathodique de réduction de l'eau (ou des ions H_3O^+). * Ce potentiel mixte (fig.3,p.14), résultant de l'équilibre entre la réaction cathodique et anodique est appelé le potentiel de corrosion E_{corr} . A ce potentiel de corrosion correspondent deux valeurs de surtension, par rapport aux potentiels d'équilibre des deux systèmes. Dans le cas de l'aluminium, les surtensions η_{an} et η_{cath} ont des valeurs importantes (quelques centaines de mV) ce qui nous permet de négliger les réactions inverses (la réduction de Al^{3+} et l'oxydation de l'hydrogène dissous). L'équation de Butler - Volmer simplifiée est pour la réaction cathodique : (48)



$$i_R = i_{o,R} \cdot \exp(\beta nF/RT) \quad (I)$$

$$\eta = RT/\beta nF \cdot \ln(i_R/i_{o,R}) \quad (II)$$

i_R - courant de réduction dû à la décharge du proton

$i_{o,R}$ - courant d'échange de la réaction de réduction (R)

η - surtension par rapport au potentiel d'équilibre du système

β - coefficient de transfert pour la réaction de réduction

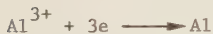
n - nombre d'électrons échangés dans la réaction (R)

F - Faraday (= 96500 Cb/eq)

R - constante des gaz parfaits (= 8,31 Joules/ $^{\circ}K \cdot mole$)

T - température absolue

De la même manière, pour la réaction anodique



$$\eta = RT/(1-\beta)nF \cdot \ln(i_{ox}/i_{o,ox})$$

i_{ox} - courant d'oxydation correspondant au courant de corrosion au potentiel au repos (appelé aussi potentiel de corrosion)

Les autres symboles ont la même signification que précédemment, mais pour la réaction ox.

$$\text{Au potentiel de corrosion } E_{corr} \quad i_{ox} = i_R = i_{corr}$$

On observe expérimentalement (49) que le potentiel de corrosion de l'aluminium varie avec le pH comme celui d'une électrode à l'hydrogène

* Ceci en solution désoxygénée.

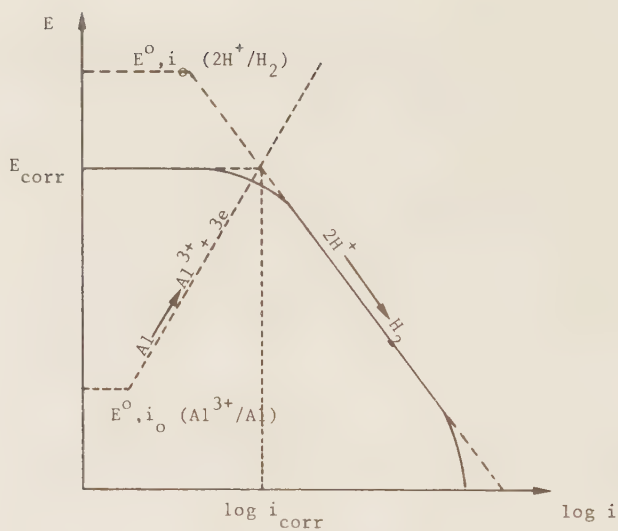


Fig.3. Relation théorique entre le potentiel et le courant pour la réaction de réduction des ions H_3O^+ et de dissolution de l'aluminium.

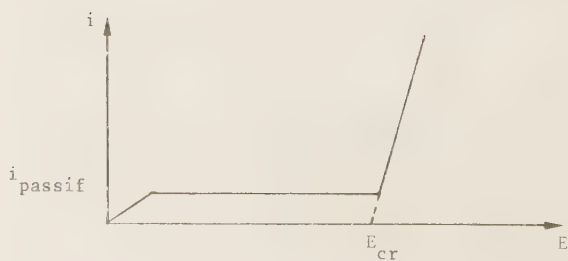


Fig.4. Courbe de polarisation anodique quasi-stationnaire typique.

(0,059 V/pH). Dans ce cas, le métal peut être considéré comme une électrode à l'hydrogène, polarisée par le courant de corrosion i_{corr} au potentiel de corrosion. Ceci nous permet d'écrire

$$\eta_{\text{corr}} = E_{\text{R}}^{\text{O}} - E_{\text{corr}} = 2,3RT / \beta nF \cdot \log (i_{\text{corr}} / i_{\text{o,R}})$$

La valeur du potentiel de corrosion dépend de la pureté du métal, de la présence ou de l'absence de l'oxygène, de la nature des anions et cations présents en solution et du pH.

Si le film d'oxyde était parfaitement homogène et conducteur électronique, le potentiel de corrosion devrait correspondre à la valeur du potentiel redox de la solution câd au potentiel redox du couple le plus oxydant. En réalité, le potentiel de corrosion mesuré est toujours déplacé vers les valeurs plus cathodiques, à cause d'une certaine imperfection du film d'oxyde qui est à l'origine de sa dissolution. Les vitesses relatives de la rupture et de la réparation du film d'oxyde déterminent la vitesse initiale de la corrosion. (16) La vitesse de corrosion de l'aluminium dépend essentiellement de la présence de différents anions en solution et, dans une moindre mesure seulement, du pH. Les anions peuvent être classés en deux catégories selon leur influence sur la vitesse de corrosion de l'aluminium :

- 1) les anions agressifs - anions qui accélèrent la vitesse de corrosion, tels que dans l'ordre décroissant d'activité
 $\text{Cl}^- > \text{ClO}_3^-, \text{Br}^- > \text{ClO}_4^-, \text{J}^-, \text{SCN}^-$
- 2) les anions inhibiteurs (passivants) - anions qui diminuent la vitesse de corrosion, tels que dans l'ordre décroissant d'activité *
 $\text{NO}_3^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{SO}_4^{2-}$

Les anions agressifs provoquent, à partir d'une valeur déterminée du potentiel anodique, la rupture de passivité suivie d'une corrosion par piqûres. Ce mode de corrosion localisée, qui n'est pas uniquement propre à l'aluminium, provoque la rupture du film passivant à certains endroits (sites des irrégularités métallurgiques

* Ce classement concerne l'aluminium. L'ordre d'activité des anions peut en effet varier sensiblement selon le métal.

ou géométriques). La tendance d'un métal à subir une corrosion par piqûres est décrite par la valeur du potentiel, à partir de laquelle on observe une brusque augmentation de la densité de courant lorsque le métal est soumis à une polarisation anodique. (fig.4,p.14)

Ce potentiel, appelé potentiel critique E_{cr} (ou potentiel de rupture) peut être plus cathodique ou plus anodique que le potentiel de corrosion. Dans le premier cas le métal se piqûre spontanément tandis que dans le second il reste passif et ne peut être dépassivé que par une polarisation anodique extérieure ou par addition, dans la solution, de certaines substances oxydantes.

Les anions inhibiteurs déplacent le potentiel critique vers les valeurs plus anodiques, pour autant qu'ils soient présents, en solution, simultanément avec les anions agressifs et que leur concentration soit suffisante.

1.4. Corrosion par piqûres, phénomène de dépassivation.

L'existence d'un film d'oxyde tridimensionnel, responsable de la passivation des métaux, a été clairement établie par les méthodes modernes d'analyse des surfaces. Par contre, le mécanisme de la rupture de passivité n'est pas encore tout à fait élucidé. La majorité des modèles proposés pour expliquer ce phénomène comporte, comme première étape, l'adsorption des anions agressifs à l'interface oxyde-solution.

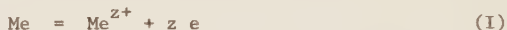
Hoar a proposé un modèle "mécanique" basé sur les forces de répulsion électrostatiques entre les anions adsorbés. (50) L'augmentation de leur concentration superficielle avec le potentiel conduit à un accroissement des forces de répulsion électrostatique et à la diminution de la tension interfaciale aboutissant, au potentiel critique, à une dislocation du film d'oxyde.

Le modèle de migration ionique implique une contamination progressive du film d'oxyde par les anions. Pryor (51) a suggéré un processus de substitution entre les ions Cl^- adsorbés et les ions O^{2-} de l'oxyde et Hoar et al. (52) une migration ionique stimulée par le champ

électrique. Le film d'oxyde serait contaminé seulement en certains endroits où a lieu une forte adsorption des ions Cl^- . L'augmentation locale de la conductivité faciliterait, à ces endroits, la dissolution anodique.

Le modèle de Vermilyea (53) est basé sur les considérations thermodynamiques et plus particulièrement sur les variations d'enthalpie des ions en solution en fonction de leur distance de l'interface. La différence des potentiels Galvani entre l'intérieur et l'extérieur de la piqûre provoque une augmentation de l'activité de l'anion dans la piqûre (selon le principe de l'égalité des potentiels électrochimiques). Le potentiel critique correspondrait au potentiel d'équilibre entre l'oxyde et le sel soluble du métal et de l'anion agressif. Les potentiels critiques calculés par cette méthode diffèrent sensiblement des potentiels critiques expérimentaux. L'explication de ces écarts réside dans le fait que ce modèle décrit plutôt les conditions de transition dans le sens corrosion - passivité et non dans le sens passivité - corrosion. Ceci expliquerait aussi l'absence, dans le modèle de Vermilyea, d'une relation bien définie entre la valeur du potentiel critique et la concentration de l'anion agressif, relation qui est pourtant observée expérimentalement. Il a été suggéré (54) que les résultats expérimentaux obtenus pour différents métaux ne paraissent pas compatibles avec un seul modèle de rupture de passivité. Il faudrait distinguer deux comportements et ceci selon la "qualité" du film passivant. Le processus d'adsorption des anions (lui-même déterminé par le p.ch.z. de l'oxyde ou de l'hydroxyde) déterminerait la valeur du potentiel critique des métaux recouverts de films passivants compacts. Le comportement anodique des métaux recouverts de films passivants poreux (donc perméable aux ions) est différent. Le processus de la rupture de passivité serait localisé dans les pores du film, par lesquels les ions entrent en contact direct avec la surface du métal. Etant donné que le p.ch.z. du métal est en général plus négatif que le potentiel de passivation, alors les phénomènes d'adsorption ne seraient plus déterminants du potentiel critique. Le potentiel critique d'une telle électrode dépend du rapport des concentrations de l'anion agressif et de l'anion passivant ainsi que du pH.

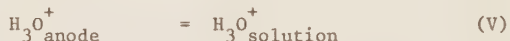
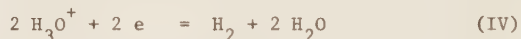
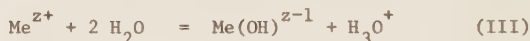
Contrairement à l'incertitude quant au mécanisme de formation des piqures, le mécanisme de leur propagation semble plus clair. Il est basé sur l'existence d'une hétérogénéité du pH dans la solution au voisinage de la surface du métal soumis à la dissolution anodique. Il s'agit d'une acidification locale de la solution qui, à partir d'une certaine valeur (acidification critique), empêche la reconstitution du film passivant. Les réactions suivantes peuvent être évoquées dans le cas de la dissolution d'un métal dans une solution non tamponnée d'un électrolyte indifférent : (55,56)



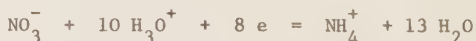
suivie de



ou bien



Les réactions I et IV sont dépendentes du potentiel. Lorsqu'on polarise le métal anodiquement, la vitesse de la réaction I augmente et de ce fait celle des réactions II et III. Dans ce cas la formation des ions H_3O^+ augmente aussi et les conditions d'une acidification locale suffisante sont remplies. Par contre, en polarisant l'électrode cathodiquement, on favorise la réaction IV qui consomme les protons, ce qui provoque la diminution de l'acidité locale de la solution. En présence des anions inhibiteurs (NO_3^- , CrO_4^{2-} , ...), l'acidification atteint le niveau critique à des potentiels plus élevés qu'en leur absence. Ceci s'explique par la possibilité de l'anion inhibiteur de subir lui-même une réduction qui est une réaction consommant les ions H_3O^+ qu'il faudrait ajouter à la réaction IV. Par ex. :



Bien que contesté par certains auteurs (57), ce principe de l'acidification locale est généralement admis maintenant. Galvele (58), en faisant certaines hypothèses, a montré que pour une densité de courant

de 1 A/cm^2 à l'intérieur de la piqûre la profondeur de 10^{-6} cm suffit pour avoir l'acidification critique au fond de la piqûre.

En conclusion il faut souligner que le potentiel critique n'a vraisemblablement pas de signification thermodynamique, et que sa valeur dépendrait plutôt de la cinétique du processus de la piqûration.

La valeur du potentiel critique dépend, principalement, de la nature et de la concentration de l'anion présent dans la solution. Les résultats contradictoires ont été obtenus en étudiant l'influence de la température et du film préformé (par anodisation par ex.) sur le potentiel critique. Selon Uhlig (59) ni la température, ni la présence d'un film anodique n'influencent la valeur du potentiel critique. Par contre Foroulis (60) observe un déplacement du potentiel critique vers les valeurs plus positives en fonction de l'épaisseur du film anodique et Broli et Holtan (61) notent une diminution du potentiel critique avec l'augmentation de la température.

La variation du potentiel critique en fonction de la concentration de l'anion agressif suit, en général, une relation linéaire du type $E_{cr} = A - B \log a_x$, où A et B sont des constantes et a_x est l'activité de l'anion agressif. L'influence de la vitesse de polarisation sur la valeur de la constante B (62) peut expliquer l'écart des valeurs de cette constante citées dans la littérature, qui varient, pour l'aluminium, entre 0,12 et 0,073 V. (59,63,64)

Lors de l'immersion des films d'oxyde passivants dans les différentes solutions électrolytiques on peut, dans certains cas, observer un changement de leurs propriétés diélectriques. Ce changement, qui n'est pas accompagné d'une transformation de la structure cristalline (65), est attribué à l'action spécifique des anions présents en solution sur l'oxyde. En général, on étudie les films passivants par la variation de leur capacité ou de leur résistivité en fonction du temps et de la

nature de l'anion. Ainsi, par exemple, la résistance ionique des films d'oxyde diminue en fonction du temps en présence de chlorures, par contre elle reste constante et élevée en présence de chromates. Pryor et al. (39,40,65) proposent une explication basée sur l'existence d'un échange ionique entre les anions de la solution et les ions O^{2-} de la maille cristalline de l'oxyde. Cet échange aboutit à une diminution de la résistance ionique de l'oxyde à certains endroits (sites préférentiels de l'échange) où, par conséquent, la dissolution de l'oxyde est favorisée. La résistance à la corrosion du film passivant est, de ce fait, influencée par les ions qui peuvent y être incorporés (par ex. les chlorures). Par contre, les ions tels que les sulfates, qui ne sont pas incorporés à l'intérieur du film, n'en modifient pas les propriétés diélectriques.

Un autre modèle relativement simple, a été suggéré par Richardson et Wood. (66,67) Il est basé sur l'existence de défauts (de fissures), dans le film d'oxyde, par ailleurs assez inerte, à travers lesquels les anions peuvent pénétrer jusqu'au métal. Une fois le métal se trouvant en contact direct avec les anions, on observe, selon la nature de ceux-ci, deux phénomènes différents : la répassivation du métal (en présence de chromates par ex.) ou la dissolution (en présence de chlorures).

Vermilyea et Vedder (68) ont étudié le comportement de toute une série d'anions et ont attribué l'effet inhibiteur des certains parmi eux, tels que par exemple $H_2PO_4^-$, $H_2VO_4^-$, MoO_4^{2-} , $HCrO_4^-$ etc. à la formation des composés de surface entre l'oxyde d'aluminium et l'anion inhibiteur. L'existence d'un tel composé n'est démontrée que dans le cas des phosphates qui forment, dans certaines conditions, un film contenant $Al_2PO_4(OH)_3$. (22)

Nous développerons plus en détail le mécanisme d'inhibition de la corrosion par piqûres de l'aluminium par certains anions dans le chapitre 4.

2. LES METHODES UTILISEES.

2.1. Les courbes de polarisation quasi-stationnaires.

Les courbes de polarisation potentiostatiques, qui permettent la détermination du courant à l'état passif et du potentiel critique, sont obtenues en augmentant le potentiel d'électrode dans le sens anodique, à partir de la valeur du potentiel au repos (potentiel de corrosion). (fig.5,p.22) La polarisation potentiostatique quasi-stationnaire, qui consiste en une polarisation d'électrode très lente (on attend la stabilisation complète du courant après chaque saut de potentiel), se rapproche le plus des conditions naturelles d'une dissolution anodique. Lors des polarisations trop rapides, le laps de temps entre deux sauts de potentiel n'est pas suffisamment long pour que le système puisse atteindre l'état stationnaire (i constant). Ce manque d'équilibre du système se traduit par des valeurs de potentiel critique mesurées plus nobles que celles obtenues par la méthode stationnaire. Autrement dit, le potentiel critique devient plus noble lorsqu'on augmente la vitesse de polarisation. (61,69,70) Broli et Holtan (61) ont montré qu'au-dessous d'une certaine limite de vitesse de polarisation (1 mV/min.), les potentiels critiques obtenus sont comparables avec ceux mesurés par la méthode stationnaire. Nous utilisons, dans notre étude, la méthode quasi-stationnaire (vitesse de polarisation 10 mV/10 min.) permettant d'obtenir la stabilisation du courant avant d'effectuer le saut de potentiel suivant.

Le courant à l'état passif est défini comme étant le courant stationnaire, mesuré lors de la polarisation d'un métal passif à des potentiels plus anodiques que son potentiel au repos. Dans le cas de l'aluminium, en raison d'une très faible conductivité électronique de l'alumine, le courant à l'état passif doit être attribué à l'épaississement de la couche d'oxyde, qui constitue probablement la seule réaction

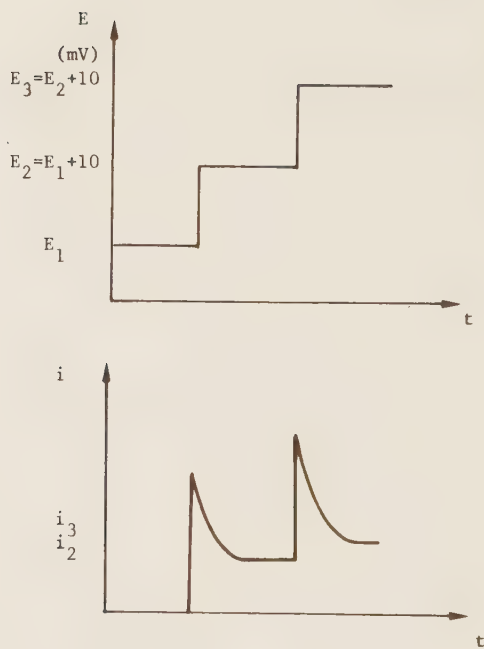


Fig.5. Variation du potentiel et du courant lors des mesures potentiostatiques quasi-stationnaires.

anodique possible dans le domaine de potentiel compris entre E_{corr} et E_{cr} .

Théoriquement, ce courant devrait tendre asymptotiquement vers zéro car pour une durée d'oxydation infinie, l'épaisseur de la couche passivante serait infiniment grande et le courant mesuré infiniment petit (le champ électrique et de ce fait la vitesse de migration des ions diminuant avec l'épaississement de la couche). Pratiquement ce n'est pas le cas. La couche d'oxyde, à cause de sa solubilité plus ou moins grande dans l'électrolyte, atteint une épaisseur limite, résultant de l'équilibre entre les vitesses de dissolution et de formation.

Bien que la conductivité de la couche d'oxyde soit essentiellement ionique, pour des densités de courant faibles et des couches minces, il faut tenir également compte d'une contribution électronique. La conductivité électronique est due, dans ce cas, aux impuretés, aux fissures, aux défauts structuraux et à l'effet tunnel. (9)

2.2. La spectroscopie photoélectronique induite par des rayons-X. (XPS)

La spectroscopie photoélectronique induite par des rayons-X (XPS) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) permet d'obtenir des informations sur l'état d'oxydation et l'environnement chimique d'un atome, en mesurant les énergies de liaison des électrons appartenant aux différents niveaux internes. Les travaux de Siegbahn et al. (71,72) et de Shirley (73) sont à l'origine du développement récent de cette méthode dont l'idée première remonte à 1923. (74)

Principe de la méthode.

On analyse la distribution de l'énergie cinétique des photoélectrons issus d'une irradiation de l'échantillon par des rayons X monochromatiques. La mesure des énergies cinétiques des photoélectrons émis conduit aux valeurs des énergies de liaison E_1 en vertu du

principe de conservation de l'énergie que l'on peut formuler, pour un atome libre comme

$$h\nu = E'_{\text{cin}} + E_l + E_r$$

où E'_{cin} - énergie cinétique des électrons au départ de l'atome (qui est différente de E_{cin} au moment de la détection)

E_l - énergie de liaison (ou d'ionisation) de l'électron

E_r - énergie de recul de l'atome qui rend compte de la distribution de l'énergie cinétique entre l'électron émis et l'atome. Sa valeur est généralement négligeable. (71)

L'énergie cinétique de l'électron E'_{cin} n'est pas directement accessible car le spectromètre intervient par la fonction de travail Φ_{sp} de ses parois, comme le montre le schéma de la fig.6, p.25. Ce schéma est valable dans le cas d'un échantillon solide conducteur. Dans ce cas on considère qu'il y a un ajustement des niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre lorsque ceux-ci sont en contact électrique. Toutefois, en s'éloignant de l'échantillon, l'électron émis subit l'influence d'un faible champ électrique qui existe dans l'espace entre l'échantillon et les parois du spectromètre. Ce champ est dû au potentiel de contact qui est égal à la différence entre les fonctions de travail du spectromètre et de l'échantillon, $(\Phi_{\text{sp}} - \Phi_{\text{éch}})$. En prenant comme référence le niveau de Fermi *, le potentiel de contact n'entre pas en considération et on peut écrire

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_l - \Phi_{\text{sp}}$$

L'énergie de liaison de l'électron est alors reliée à l'énergie cinétique mesurée par l'intermédiaire d'une constante égale à la fonction de travail du spectromètre.

Tous nos échantillons étant conducteurs, nous ne traitons pas ici des problèmes liés aux analyses des solides non conducteurs.

* L'énergie de liaison d'un électron est alors définie comme étant l'énergie nécessaire pour amener l'électron au niveau de Fermi.

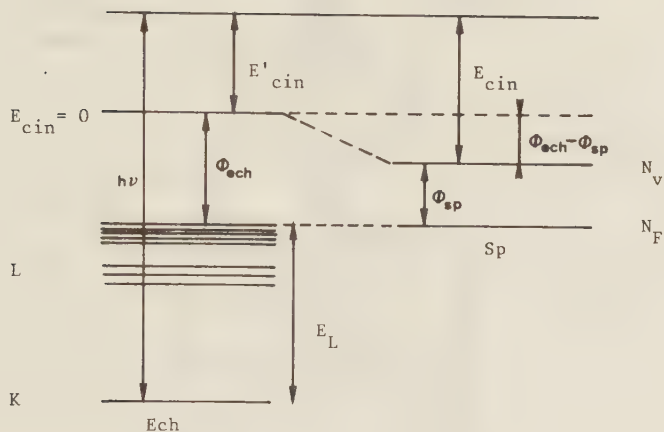


Fig.6. Energie cinétique des électrons émis par un solide conducteur.

Ech	échantillon	E'_{cin}	énergie cinétique mesurée
Sp	spectromètre	E_{cin}	énergie cinétique des électrons au départ de l'atome
N_F	niveau de Fermi		
N_v	niveau du vide	E_L	énergie de liaison de l'électron fonction de travail

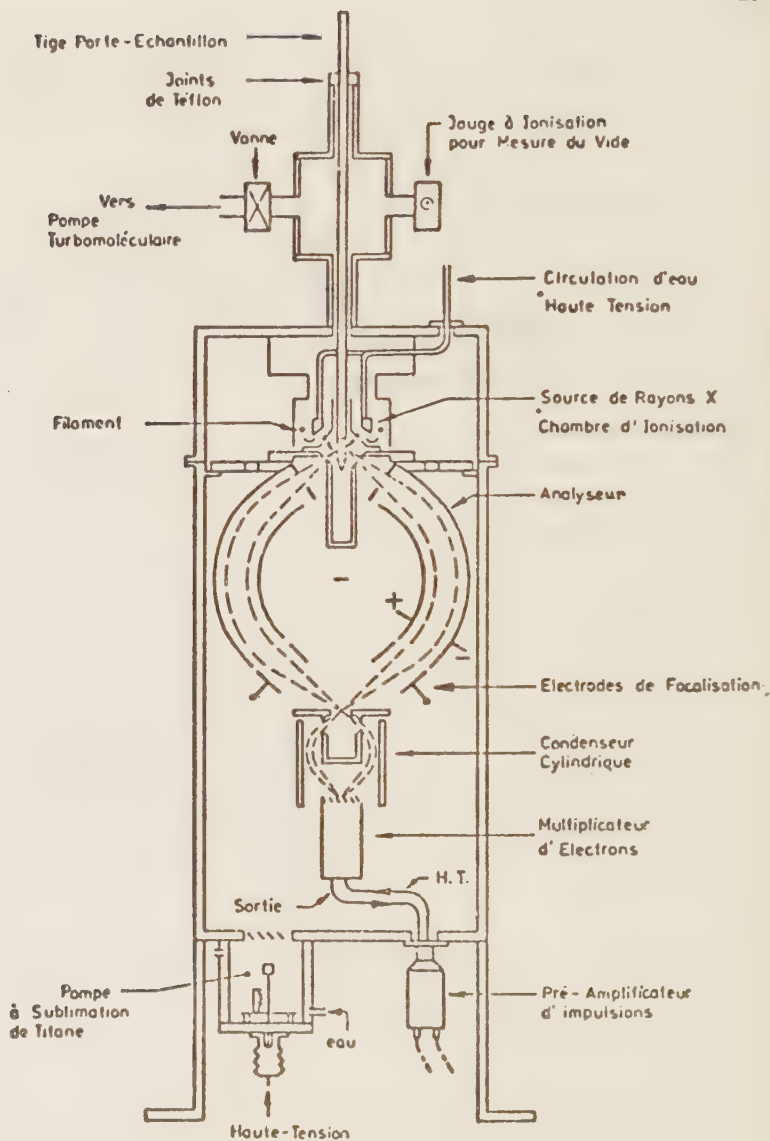


Fig.7. Coupe verticale du spectromètre photoélectronique.

Appareillage.

Une coupe verticale du spectromètre VARIAN IEE-15 est présentée sur la fig.7,p.26.

Le spectromètre comprend une source de rayonnement, une chambre d'ionisation, un analyseur et un détecteur d'électrons. Il existe en outre un sas d'entrée et un dispositif de traitement des données.

La source de rayons X est constituée d'une anticathode annulaire de magnésium émettant des rayons X mous d'une énergie de 1253,6 eV.

La largeur naturelle d'une raie $Mg K\alpha_{1,2}$, correspondant à la transition $2p \rightarrow 1s$, est de 0,75 eV.

La chambre d'ionisation cylindrique est maintenue sous vide de $10^{-6} - 10^{-7}$ torr à l'aide d'une pompe à sublimation de titane.

L'échantillon, coaxial avec la chambre d'ionisation, est irradié sur presque toute sa hauteur (environ 15 mm) et sur 360° .

Le domaine de l'énergie à balayer est divisé en plusieurs régions spectrales programmées sur un mini-ordinateur.

L'analyseur à déviation électrostatique balaye le domaine d'énergie cinétique des photoélectrons émis; grâce à un potentiel retardateur (appliqué à l'échantillon), ces derniers entrent dans l'analyseur avec une énergie cinétique constante (36 eV pour l'anticathode en magnésium). Le potentiel de l'analyseur reste constant tandis que le potentiel retardateur et la tension de balayage, qui déterminent la région d'analyse, sont réajustés suivant les indications du mini-ordinateur.

Le détecteur est un multiplicateur d'électrons dont les impulsions, après leur amplification, sont mises en mémoire.

Etude d'un spectre.

Le spectre obtenu représente la distribution de l'énergie cinétique (ou de l'énergie de liaison) des photoélectrons émis. Les signaux, assimilables à des courbes gaussiennes, sont dûs aux électrons ayant échappé sans perte d'énergie. Ils se superposent à un fond

continu, dû aux électrons diffusés inélastiquement. En raison des pertes d'énergie d'une grande partie des photoélectrons lors des collisions inélastiques avec les électrons du milieu, la profondeur analysée est environ cent fois plus faible que la profondeur de pénétration des rayons X. La profondeur d'analyse dépend donc du libre parcours moyen des photoélectrons qui est fonction de leur énergie cinétique et de la nature du solide. Elle est, dans la plupart des cas, de 20 - 30 Å.

A côté des signaux photoélectroniques apparaissent également des signaux dûs aux électrons Auger et des signaux satellites d'origines diverses.

a) Signaux Auger

Le réarrangement atomique suivant la photoionisation peut se faire par un processus non-radiatif. Un électron d'une sous-couche d'énergie supérieure L_2 peut occuper la lacune créée lors de l'ionisation primaire sur une sous-couche L_1 . L'énergie libérée par la transition non-radiative $L_2 \rightarrow L_1$ peut être transférée à un électron d'une sous-couche L_3 . Les signaux Auger résultent de l'émission de ces électrons secondaires; leur énergie ne dépend pas de celle des rayons X.

b) Satellites

L'émission d'un photoélectron cède le processus d'ionisation primaire est accompagné par une modification du potentiel central, qui provoque une contraction plus ou moins importante des différentes orbitales. Cet effet peut être exprimé en termes d'une polarisation du nuage électronique à la suite de la photoionisation. Lors de cette réorganisation un autre électron, appartenant à une couche supérieure, peut être excité (shake-up) ou éjecté (shake-off). Il en résulte l'apparition de signaux à plus basse énergie que le signal principal.

Selon l'interaction d'échange électronique mise en jeu on peut distinguer deux types d'effet shake-up ;

1) l'excitation supplémentaire peut avoir lieu entre deux niveaux électroniques appartenant à un seul atome. Dans ce cas, il s'agit de l'effet de relaxation intra-atomique.

2) l'excitation supplémentaire peut correspondre au transfert d'un électron de l'orbitale d'un atome vers une orbitale d'un autre atome. C'est un effet de relaxation inter-atomique.

c) Structure multiplet

Un autre type de dédoublement de signaux peut apparaître lorsque l'atome dans son état fondamental possède d'une part un électron non apparié dans une couche interne et de l'autre une couche externe incomplète. Plusieurs possibilités existent lors du couplage spin-orbite à l'état final ; elles dépendent de l'orientation du spin de l'électron. C'est le cas, par exemple, de la molécule O_2 (71), $S = 1$; le dédoublement du signal O_{1s} est dû à l'existence de deux états caractérisant la configuration de l'ion à l'état final: l'un étant le doublet ($S = 1/2$) et l'autre le quartet ($S = 3/2$). Ici il s'agit du couplage du spin de l'électron restant sur le niveau $1s$ avec les électrons non appariés de l'orbitale moléculaire π_g . Quand l'oxygène est lié à d'autres éléments pour former des molécules diamagnétiques ce dédoublement disparaît; c'est le cas de l'eau par exemple.

Lors de l'ionisation des sous-couches np et nd , on observe aussi un dédoublement des signaux : $np^{1/2}$, $np^{3/2}$, $nd^{3/2}$, $nd^{5/2}$. La séparation des ces deux signaux varie suivant la nature du composé étudié, cependant l'énergie d'ionisation du système ($S+1/2$) est toujours plus faible que celle du système ($S-1/2$).

d) Les électrons, qui ont subi des pertes d'énergie lors des collisions inélastiques, peuvent donner naissance à des faibles signaux dont la forme et l'intensité sont caractéristiques de la matière traversée.

Analyse qualitative.

La position en énergie des signaux photoélectroniques d'électrons de coeur permet l'analyse élémentaire qualitative de tous les éléments à l'exception de l'hydrogène. Les valeurs des énergies cinétiques sont mesurées par rapport au niveau de Fermi du spectromètre. Afin de pouvoir

les comparer à des valeurs théoriques ou à des résultats obtenus par d'autres auteurs, il faut les exprimer par rapport au niveau d'énergie cinétique zéro. Nous utilisons comme référence pour la calibration le signal 1s du carbone provenant des hydrocarbures de l'huile de pompe. Son énergie, mesurée par rapport au niveau de Fermi, est d'environ 285 eV. Jørgensen et Berthou ont proposé d'adopter comme énergie de liaison du Cls dans leur composé de référence (qui est le scotch tape) la valeur de 290 eV rapportée au niveau d'énergie cinétique zéro. (75) Pratiquement ceci signifie qu'il faut ajouter à l'énergie de tous les signaux mesurés un facteur de correction, $C_{st} = 290 - E(Cls)$, où $E(Cls)$ est l'énergie du signal Cls observée. Un changement dans l'environnement chimique d'un atome n'influence pas la forme du signal correspondant car les transitions ne concernent que les niveaux internes et non pas les niveaux électroniques proches du niveau de Fermi. C'est l'importance et la direction du déplacement chimique, dE , qui reflètent l'effet de l'environnement chimique de l'atome concerné.

La variation de l'énergie d'ionisation d'un niveau électronique profond d'un élément présent dans différents composés - le déplacement chimique - est fonction de la charge fractionnaire de l'atome, de l'effet du champ de ligands, du potentiel de Madelung et des effets de relaxation. (75,76) Le déplacement chimique exprime surtout la variation du potentiel de Hartree dans le coeur de l'atome. (77) Ce déplacement est presque le même pour toutes les couches électroniques internes d'un atome donné. (78) Il est de l'ordre de quelques eV.

En général, une augmentation de la charge positive de l'atome va de pair avec une augmentation de l'énergie de liaison des électrons. La chimisorption peut être aussi à l'origine du déplacement chimique. Shirley (79) a formulé quelques règles concernant la chimisorption sur des surfaces métalliques. Dans notre cas il est important de noter que:

- 1) les signaux du métal ne seraient pas déplacés
- 2) les signaux des niveaux internes de l'adsorbant seraient déplacés vers les énergies de liaison plus basses par rapport à celles des

molécules libres.

Analyse quantitative.

L'analyse quantitative d'un élément est basée sur le fait que l'intensité d'un signal donné reste, en principe, raisonnablement constante par rapport aux intensités des signaux émis par les autres éléments quelle que soit la nature du composé analysé. L'intensité d'un signal est proportionnelle à la section efficace de l'orbitale considérée. La section efficace exprime, pour une énergie d'excitation donnée, la probabilité de la photoionisation; elle peut être soit calculée soit déterminée expérimentalement. De plus, l'intensité dépend de la géométrie du spectromètre, de l'état de surface analysée (de sa rugosité, de la présence des espèces adsorbées etc.) et de certains autres facteurs mentionnés par Leckey. (80)

A cause de la complexité et du nombre des différents facteurs influençant l'intensité des signaux, les analyses semi-quantitatives par l'ESCA présentent des erreurs relatives atteignant $\pm 50\%$ (dans le meilleur des cas $\pm 10 - 15\%$).

L'intensité relative d'un signal est exprimée en nombre d'impulsions par seconde. Elle correspond à la différence entre le maximum du signal et la ligne de base. En suivant Jørgensen et Berthou (81,82) nous avons adopté pour l'unité de l'intensité 1 W (Wagner), qui correspond à l'intensité du signal de Fls. (83)

Le spectre obtenu est reproduit sur l'enregistreur X-Y. Son tracé est "lissé" et c'est sur ce tracé moyen que l'on détermine la position des maximums. Les signaux obtenus sont souvent larges (la largeur à mi-hauteur peut dépasser 2 eV) et généralement asymétriques. Dans ce cas, ils résultent de la superposition de plusieurs signaux individuels ce qui nécessite une déconvolution. On utilise pour ceci une méthode graphique. Un signal large et symétrique est déconvolué en deux signaux identiques en intensité et dont les maximums sont symétriques par rapport à l'axe du signal initial. Par contre, un signal large et asymétrique est déconvolué en deux signaux non identiques en intensité.

3. CONDITIONS EXPERIMENTALES.

3.1. Cellule d'essais.

La cellule utilisée, d'un volume de 200 cc, comporte trois électrodes: une électrode de travail en aluminium pur, une contre-électrode cylindrique en platine ($S = 20 \text{ cm}^2$) et une électrode de référence, reliée par un capillaire de Luggin jusqu'au voisinage de l'électrode de travail. (fig.8,p.33) L'électrode de référence est au calomel 0,1 N ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$) dont le potentiel d'équilibre est de 0,335 V par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène ENH.

La cellule comporte, en plus, un dispositif permettant soit de faire barboter un gaz neutre (Ar) dans la solution pour la désoxygéner soit de le passer au-dessus pour éviter toute agitation.

3.2. Solutions.

Les solutions sont préparées avec les produits "pour analyse" Merck et l'eau bidistillée, puis désoxygénées pendant une heure par barbotage d'argon. Un faible courant d'argon est maintenu, au-dessus de la solution, pendant toute la durée de l'expérience.

3.3. Echantillons.

Les échantillons se présentent soit sous forme de plaques, coupées aux dimensions de $1 \times 5 \times 0,1 \text{ cm}$ soit sous forme de cylindres ayant une surface géométrique d'environ $6,5 \text{ cm}^2$. On utilise l'aluminium raffiné, (99,9973% Al avec moins de 8 ppm de Fe et 5 ppm de Cu). Chaque électrode est polie sur papier émeri de plus en plus fin (600), dégraissée avec de l'acétone et lavée avec de l'eau bidistillée. Elle est ensuite conservée pendant 18 heures dans la solution d'essai, préalablement désoxygénée, ce qui permet d'atteindre une valeur stable du potentiel au repos.

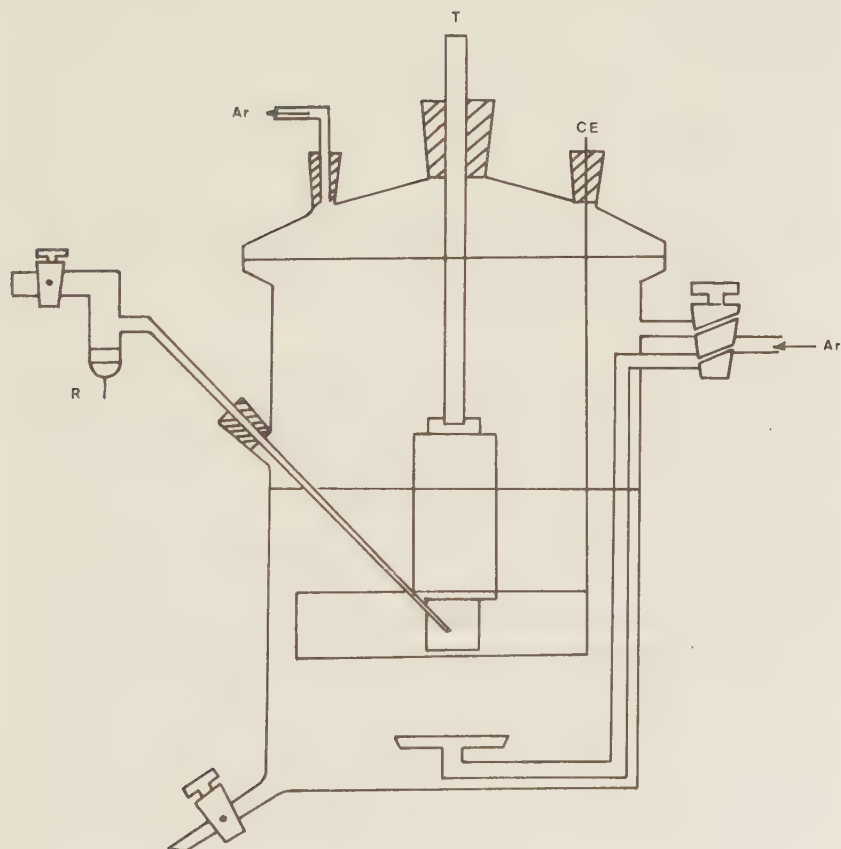


Fig.8. Cellule utilisée:

T électrode de travail en Al

CE contre-électrode cylindrique en Pt

R référence (EC 0,1 N)

3.4. Appareils.

Le circuit de mesure potentiostatique comporte le potentiostat Wenking 68 FR 0,5 et le pilote Wenking SMP 69 permettant l'établissement automatique des courbes de polarisation quasi-stationnaires. La vitesse de polarisation est de 10 mV/10 min. Les courbes de polarisation sont enregistrées sur l'enregistreur potentiométrique Sefram Servotrace.

4. RESULTATS.

4.1. Comportement anodique de l'aluminium métallique en présence de chromates et de chlorures. Composition des films d'oxyde passivants formés à sa surface.

Les ions chromates sont parmi les anions inhibiteurs les plus efficaces permettant d'augmenter la résistance de l'aluminium à la corrosion par piqûres en milieu contenant des chlorures. Bien que cet effet inhibiteur des chromates soit connu et utilisé depuis longtemps, le mécanisme de leur action n'est pas encore clairement établi. Dans le but d'obtenir un complément d'informations sur ce mécanisme, nous avons étudié le comportement anodique de l'aluminium dans une solution de base de NaCl 0,1 M contenant différentes concentrations de Na_2CrO_4 . Parallèlement à ces mesures électrochimiques, nous avons effectué des analyses à l'ESCA des films d'oxyde passivants formés sur l'aluminium en présence de chromates. Toutes ces mesures, avec en plus l'étude du changement de la composition des films passivants avec le potentiel (dans le domaine entre E_{corr} et E_{cr}), nous ont permis de proposer un mécanisme possible de l'inhibition due aux ions chromates en milieu de chlorures.

4.1.1. Potentieux stationnaires.

Les potentiels stationnaires sont mesurés 18 heures après l'immersion

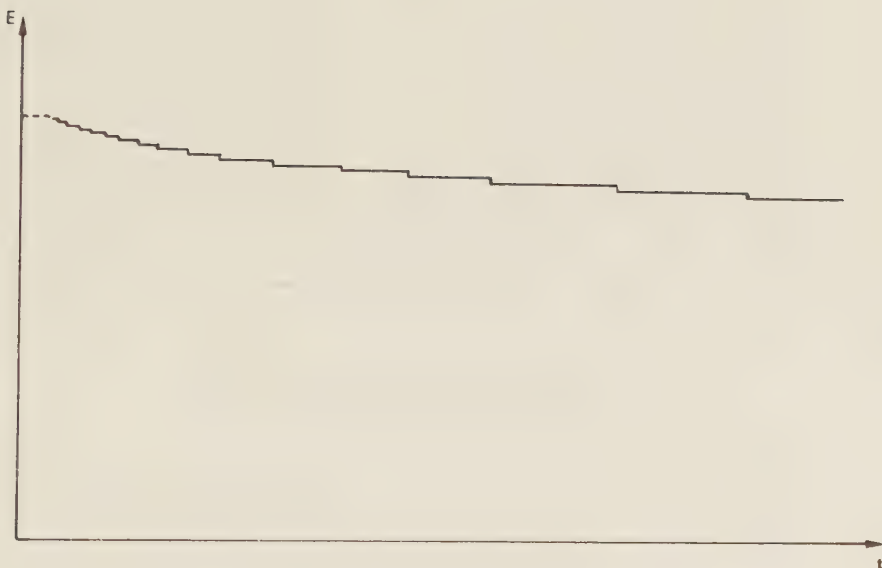


Fig.9. Variation de potentiel au repos de l'aluminium en fonction du temps d'immersion dans une solution contenant des chromates.

de l'échantillon dans la solution désoxygénée. Ces mesures de potentiel stationnaire sont utilisées comme critère de reproductibilité de l'état de surface. La courbe de la variation du potentiel au repos (en circuit ouvert) en fonction du temps présente, en présence des chromates, des sauts de potentiel (d'environ 10 mV) assez rapides au début, devenant de plus en plus lents par la suite. (fig.9,p.35) Ce même comportement, mais avec des sauts de potentiel moins nets et moins reproductibles, est observé dans une solution de NaCl seul, lorsque l'échantillon a subi, préalablement, une immersion dans une solution contenant des chromates. Nous remarquons, (tableau 1,p.37), que les potentiels stationnaires sont moins négatifs en présence des chromates que dans la solution de NaCl seul. Par contre, ils ne sont pas influencés de façon significative par la concentration des chromates.

4.1.2. Courant à l'état passif, potentiel critique.

La variation du courant à l'état passif avec le potentiel est déterminée par les courbes de polarisation quasi-stationnaires. Le courant à l'état passif, dans une solution de NaCl 0,1 M contenant Na_2CrO_4 à différentes concentrations est très faible. Il atteint, assez rapidement, une valeur stable de l'ordre de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et n'augmente plus jusqu'au potentiel critique. Dans la solution de NaCl seul, la valeur du courant à l'état passif est un peu plus élevée ($10 - 15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$).

Le point de transition entre la passivité et la dissolution anodique est défini par la valeur du potentiel critique E_{cr} . Le potentiel critique, déterminé par la même méthode potentiostatique quasi-stationnaire, correspond au potentiel à partir duquel le courant anodique augmente brusquement. Les valeurs des potentiels critiques dans une solution de NaCl 0,1 M et dans la même solution additionnée de Na_2CrO_4 à différentes concentrations sont données dans le tableau 2,p.37. Leur reproductibilité est de $\pm 0,02$ V. Les potentiels critiques sont déterminés après une immersion préalable de 18 heures dans la solution. Ceci dans le but d'avoir des conditions expérimentales comparables pour toutes les séries de mesures; cependant, comme nous l'avons vérifié, la durée d'immersion préalable n'influence pas la valeur du

Solution	E_{corr} (V)
NaCl 0,1M	-0,90
NaCl 0,1M / Na_2CrO_4 0,2M	-0,65
NaCl 0,1M / Na_2CrO_4 1M	-0,55
Na_2CrO_4 0,2M	-0,55
Na_2CrO_4 1M	-0,50

Tableau 1. Potentiels au repos de l'aluminium mesurés dans différentes solutions. Valeurs données en V vs ENH.

Solution	E_{cr} (V)
NaCl 0,1M	-0,43
NaCl 0,1M / Na_2CrO_4 0,2M	-0,25
NaCl 0,1M / Na_2CrO_4 0,5M	-0,08
NaCl 0,1M / Na_2CrO_4 1M	+0,12

Tableau 2. Potentiels critiques de l'aluminium déterminés dans une solution de NaCl 0,1M avec différentes additions de Na_2CrO_4 . Valeurs données en V vs ENH.

potentiel critique. Il ressort du tableau 2 que pour une concentration donnée des ions Cl^- , le potentiel critique dépend de la concentration en chromates; il devient moins négatif lorsque la concentration de l'anion inhibiteur (CrO_4^{2-}) augmente.

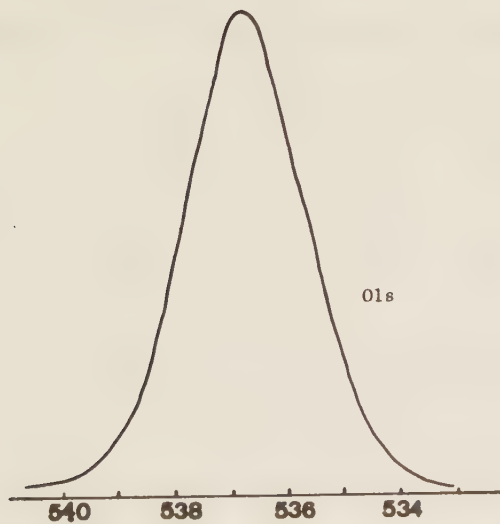
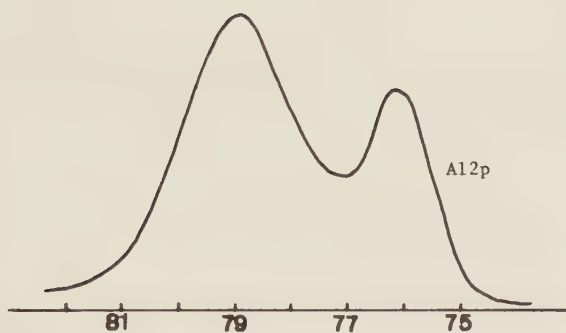
Afin de vérifier que l'effet inhibiteur ne persiste pas sans la présence des ions chromates en solution agressive, nous avons déterminé le potentiel critique de l'aluminium dans une solution de NaCl 0,1 M après avoir préalablement laissé l'échantillon 18 heures dans une solution de chromates. La valeur du potentiel critique n'est pas modifiée par ce "prétraitement" cād qu'elle correspond à la valeur déterminée lors d'une polarisation directe de l'aluminium dans la solution de NaCl 0,1 M (-0,43 V).

4.1.3. Composition des films d'oxyde formés en présence de chromates.

Pour caractériser l'état de surface initial de l'aluminium nous avons effectué diverses analyses d'échantillons fraîchement préparés. Nous avons observé qu'ils étaient recouverts, initialement, d'un film d'oxyde d'une épaisseur de 10 - 13 Å, dont la composition moyenne correspond à $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, (fig.10,p.39); l'épaisseur réelle du film d'oxyde hydraté est probablement plus importante du fait qu'avant l'analyse l'échantillon est séché sous vide environ 24 heures.

Le spectre caractéristique des films d'oxyde, formés à la suite de l'immersion de l'aluminium dans une solution de Na_2CrO_4 0,2 M est montré sur la fig.11,p.40 et leurs compositions sont données dans le tableau 3,p.41.

La présence de deux signaux dans la région Al2p (aussi Al2s), fig.11a. indique que l'épaisseur de ce film est plus faible que la profondeur moyenne d'émission de photoélectrons, estimée à 15 - 20 Å. (84,85) Les positions en énergie des ces deux signaux, 77,6 eV et 79,8 eV, correspondent à celles attribuées d'habitude respectivement à l'aluminium métallique et à Al(III) de l'oxyde d'aluminium. La forme asymétrique du signal $\text{Cr}2p^{3/2}$ (fig.11b) indique la présence de deux espèces de chrome différentes. Les deux signaux obtenus à la suite de



Energie de liaison
(eV)

Fig.10. Spectre photoélectronique de Al₂p et O₁s d'un échantillon d'aluminium métallique poli mécaniquement.

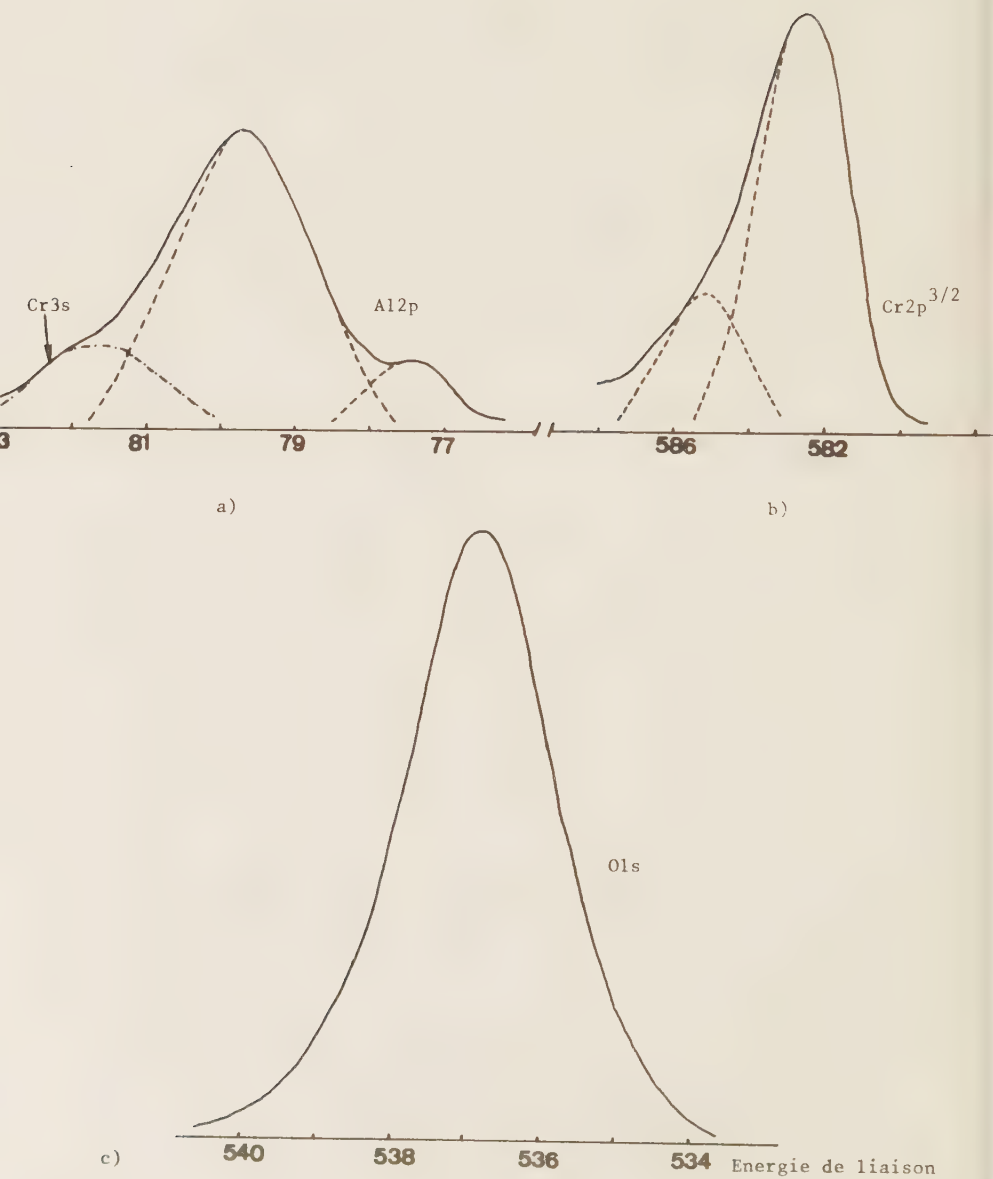


Fig.11. Spectre photoélectronique de Al2p, Cr2p^{3/2} et de O1s d'un échantillon d'aluminium métallique ayant subi une immersion de 18 heures dans une solution de Na₂CrO₄ 0,2 M.

	Solution	Al(O)	Al(III)	Cr(III)	Cr(IV)	Cl	O
1	CrO_4^{2-} 1M		16	66	18		330
2	CrO_4^{2-} 0,2M	5	24	56	15		325
3	CrO_4^{2-} 0,2M, pH=7	8	44	38	10		310
4	CrO_4^{2-} 1M + Cl^- 0,1M	4	18	59,5	18,5	5	310
5	CrO_4^{2-} 0,2M + Cl^- 0,1M	a) 5	22	56,5	16,5	9	320
		b) 6	22	56,5	15,5	6	360
		c) 5,5	23,5	55	16	6,5	340
6	CrO_4^{2-} 0,2M/ Cl^- 0,1M	5	23,5	57	14,5	6,5	350
7	CrO_4^{2-} 0,2M/ Cl^- 0,1M pH7	8	50	34	8	4	320
8	CrO_4^{2-} 0,2M + Cl^- 0,1M polarisation	5	25	55	15	6	325
9	CrO_4^{2-} 0,2M/ Cl^- 0,1M polarisation	4	33	50	13	7	345

Tableau 3. Concentrations relatives (% atomiques)* des différentes espèces détectées dans le film d'oxyde formé sur l'aluminium dans les différentes solutions

* La somme des espèces Al(O), Al(III), Cr(III) et Cr(VI) est prise égale à 100 % atomiques. La concentration de Cl est exprimée par rapport à la somme de Al(III) et Cr(III). Celle de O est exprimée par rapport à la somme de Al(III), Cr(III) et Cr(VI).

1,2 et 3 immersion de 18 heures

4. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} 1M, suivie de l'adjonction de Cl^- 0,1M et d'une seconde immersion de 18 heures

5. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} 0,2M, ibid.

6. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} 0,2M/ Cl^- 0,1M

7. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} 0,2M/ Cl^- 0,1M à pH=7

8. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} 0,2M, suivie de l'adjonction de Cl^- 0,1M et d'une polarisation de 18 heures au potentiel de -0,350 V vs ENH

9. immersion de 18 heures dans CrO_4^{2-} / Cl^- 0,1M, suivie d'une polarisation de 18 heures au potentiel de -0,350 V vs ENH

la déconvolution correspondent aux énergies de 582,6 eV et 585,2 eV. En comparant ces valeurs avec les énergies de liaison de différents composés du chrome (tableau 4, p.43), nous avons attribué le premier signal au Cr(III) de l'oxyde Cr_2O_3 et le second au Cr(VI) de CrO_4^{2-} . Le signal O1s (fig.11c) est anormalement large, cependant sa déconvolution est difficile à cause de sa forme symétrique. La concentration relative de l'oxygène, calculée à partir de l'intensité de ce signal, est plus grande que la quantité totale de l'oxygène calculée pour Al_2O_3 , Cr_2O_3 et CrO_4^{2-} . Cet oxygène supplémentaire est attribué à l'eau d'hydratation.

En présence des ions Cl^- dans la solution de Na_2CrO_4 , la composition du film d'oxyde n'est pas modifiée, (tableau 3) toutefois, dans la région Cl2p apparaît un signal supplémentaire. La position de ce signal est identique à celle observée pour les ions Cl^- incorporés dans le film d'oxyde en absence de chromates. (88) (fig.12, p.44)

On peut s'attendre à une certaine incorporation des ions présents dans la solution dans la maille cristalline de l'oxyde lors de l'épaississement du film initial en solution aqueuse. (7,12) Pour cette raison nous avons effectué une deuxième série d'expériences pour vérifier si l'incorporation des ions Cl^- n'était pas due uniquement au processus de l'épaississement du film. Nous avons préformé les films dans une solution contenant uniquement Na_2CrO_4 . Comme nous l'avons vérifié par des analyses, la durée d'immersion de 18 heures est suffisante pour que le film atteigne son épaisseur maximale; les épaisseurs des films préformés pendant 36 et 66 heures sont les mêmes. Nous ajoutons NaCl dans la solution seulement après cette période de préformation du film et maintenons l'échantillon immergé pendant les 18 heures suivantes. La composition des films formés dans ces conditions est pratiquement identique à celle des films formés directement dans la solution de Na_2CrO_4 et NaCl. (tableau 3)

La troisième série d'expériences a été effectuée sous polarisation. Après la période d'immersion initiale, soit directement dans la solution contenant $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{NaCl}$ soit dans la solution de Na_2CrO_4

<u>Composé</u>	<u>Energie de liaison</u> [*] (eV)
	+ 0,2 eV
Cr ₂ O ₃	582,0 (86)
	582,2 (87)
	582,3 (75)
Na ₂ CrO ₄	585,2 (87)
	584,9 (75)
Cr(III) détecté dans le film d'oxyde formé sur l'aluminium	
	582,6
Cr(VI) détecté dans le film d'oxyde formé sur l'aluminium	
	585,2

Tableau 4. Energies de liaison de l'électron Cr2p^{3/2} dans Cr₂O₃ et CrO₄²⁻.

* Energie de liaison est donnée par rapport au niveau de l'énergie cinétique zéro, en utilisant 290 eV pour l'énergie de Cls dans le vide.

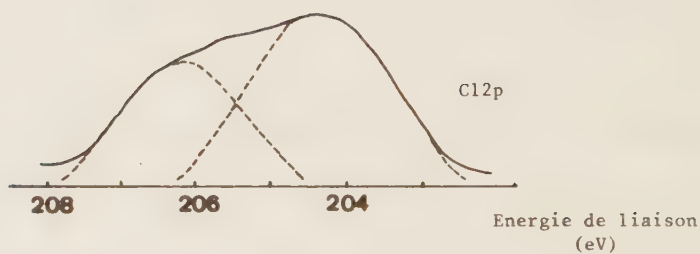


Fig.12. Spectre photoélectronique de Cl2p d'un échantillon d'aluminium métallique ayant subi une immersion de 18 heures dans une solution contenant $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{NaCl}$.

additionnée ensuite de NaCl, l'échantillon est polarisé anodiquement jusqu'au potentiel $E_{Cr} = 0,1$ V. Ce potentiel de $-0,35$ V est maintenu pendant 18 heures. Nous n'observons pratiquement aucun changement dans la composition des ces films par rapport aux films formés par simple immersion. (tableau 3) Même la quantité des chlorures incorporés dans le film est identique - 6 - 7% atomiques.

Les résultats des analyses effectuées sur les films préformés dans une solution de Na_2CrO_4 1 M, soumis à une polarisation jusqu'au potentiel de $-0,45$ V (qui correspond à $E_{Cr} = 0,02$ V dans une solution de NaCl 0,1 M) dans une solution ne contenant que NaCl 0,1 M sont montrés dans le tableau 5, p.48. Nous remarquons, par rapport aux films constitués entièrement en présence de chromates, une diminution de la teneur du film en oxyde de Cr(III) remplacé par l'oxyde d'aluminium. La quantité des CrO_4^{2-} diminue aussi, par contre celle des ions Cl^- reste pratiquement inchangée.

Pour compléter cette série d'expériences, nous avons analysé les films formés dans les mêmes solutions, Na_2CrO_4 et $Na_2CrO_4/NaCl$, le pH étant ajusté à 7. (tableau 3) Nous remarquons que la variation du pH de 9,5 à 7 provoque un changement de la composition du film qui devient plus riche en Al_2O_3 .

4.1.4. Discussion.

De nombreuses études ont été effectuées sur le mécanisme d'inhibition de la corrosion par piqûres de l'aluminium par les chromates. Edeleanu et Evans (89) attribuent l'effet inhibiteur à la réaction redox entre l'aluminium métallique et les chromates formant l'oxyde d'aluminium et les ions Cr^{3+} . Cette suggestion a été examinée par Pryor et Heine et Pryor. (90,91) Ces auteurs comparent les films passivants formés par l'oxydation thermique de l'aluminium avec les films formés dans une solution contenant des chromates. Ces derniers possèdent une résistance ionique plus faible et une résistance électronique plus grande que les films amorphes formés thermiquement. Selon ces auteurs, l'effet inhibiteur serait dû à une forte adsorption

spécifique des ions CrO_4^{2-} divalents à l'interface film d'oxyde-solution, qui réduirait l'adsorption des chlorures et de ce fait leur incorporation dans la maille cristalline de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cette théorie a été indirectement corroborée par les résultats de Böhni et Uhlig (59) qui trouvent une relation linéaire entre le logarithme de l'activité des ions Cl^- et celui de l'activité des ions CrO_4^{2-} nécessaire pour déplacer le potentiel critique de l'aluminium à une valeur noble, choisie arbitrairement à 0,8 V vs ENH. Le mécanisme d'inhibition basé sur l'adsorption compétitive est aussi proposé par Anderson. (92)

Il est maintenant admis que l'effet inhibiteur des chromates est dû, en grande partie, à leur réduction. Un désaccord existe en ce qui concerne le mécanisme de cette réduction et le degré de localisation c'est-à-dire l'endroit où la réduction a lieu (l'interface film-solution, les fissures dans le film initial). (66,93,94)

Selon certains auteurs, l'adsorption des ions CrO_4^{2-} joue également un rôle important car elle empêche la conversion de Al_2O_3 en ions Al^{3+} hydratés et solubles. (93,94)

Abd Rabbo et al. (95) ont étudié les changements de composition des films anodiques lors de leur immersion dans la solution de chromates ou dichromates. Ils mettent en évidence, à l'aide de SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy), deux régions différentes du film, selon la distribution des ions Cr^+ détectés; la région externe du film, où la distribution de Cr^+ est uniforme et la région plus proche de l'interface métal-oxyde qui présente des zones localisées, riches en Cr^+ . Les auteurs concluent que l'incorporation progressive des ions chromates/dichromates dans le film est accompagnée par leur réduction en Cr_2O_3 dans les fissures du film. Ces résultats ne peuvent pas être considérés comme une confirmation expérimentale de l'incorporation des ions Cr^{3+} dans le film d'oxyde car la méthode d'analyse utilisée (SIMS) ne permet pas de distinguer entre différents états d'oxydation d'un élément.

Nos résultats montrent, par la présence de deux signaux $\text{Cr}2p^{3/2}$ sur tous les spectres, que l'adsorption des chromates à l'interface

oxyde-solution est suivie de leur réduction en Cr_2O_3 à l'intérieur du film. Ce qui est surprenant c'est la teneur en Cr_2O_3 de l'oxyde mixte : presque 60% atomiques pour le film formé dans la solution de Na_2CrO_4 0,2 M et plus que 60% atomiques lorsque la solution contenait 1 M de Na_2CrO_4 .

La diminution du pH de la solution de 9,5 à 7 modifie la composition du film en faveur de Al_2O_3 . (tableau 3) Cette observation est en accord avec les résultats de Pryor (90) qui indique que la dissolution de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en présence d'ions CrO_4^{2-} , est plus importante à pH 9,5 qu'en solution neutre. Etant donné que l'épaisseur finale des films ne change pas (un faible signal de l'aluminium métallique est toujours observé), l'oxyde d'aluminium doit être remplacé par l'oxyde de Cr(III). Ce même auteur propose, en se basant sur des études électro-optiques et par diffraction des films passivants formés en présence des chromates, la formation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcristallin (d'une très faible résistance ionique) sur la surface initiale composé de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amorphe. Nos résultats suggèrent que la partie externe du film pourrait être constituée par l'oxyde de Cr(III). Autrement dit, ce que Pryor suppose d'être $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ microcristallin correspondrait à Cr_2O_3 . De même, les oscillations de potentiel observées lors de l'immersion de l'aluminium dans une solution de Na_2CrO_4 et attribuées par Pryor à la formation des germes cristallins de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspondraient à la formation de Cr_2O_3 .

Comme l'indique le tableau 6, p.48, ni la formation d'une couche de Cr_2O_3 , ni l'adsorption des ions chromates à l'interface oxyde-solution n'empêchent l'incorporation des ions chlorures dans le film d'oxyde, en circuit ouvert. En effet, la quantité d'ions Cl^- incorporés dans le film à partir d'une solution $\text{Na}_2\text{CrO}_4/\text{NaCl}$ est comparable à celle mesurée pour les films ayant subi une immersion dans NaCl seul. Cette situation change lorsque l'aluminium est polarisé anodiquement aux potentiels proches de E_{Cr} . Ainsi, si la quantité d'ions Cl^- incorporés reste pratiquement inchangée en présence de chromates, elle augmente en leur absence et passe de 5 - 6% atomiques en circuit ouvert à 13% atomiques à $E_{\text{Cr}} - 0,1$ V. Ces résultats sont importants pour la compréhension du mécanisme d'inhibition de la piqûration par

Al(0)	Al(III)	Cr(III)	Cr(VI)	Cl(-I)
7,5	42	42	8,5	7,5

Tableau 5. Composition moyenne (% atomiques) du film d'oxyde préformé sur l'aluminium en présence de chromates et soumis, ensuite à une polarisation dans la solution NaCl 0,1 M jusqu'au potentiel de -0,450 V.

Electrolyte	Potentiel (V) vs ENH	Conc. relative de Cl^- (% atomiques)
NaCl 0,1 M	-0,96	5 - 6*
	-0,50	13*
Na_2CrO_4 0,2 M / NaCl 0,1 M	-0,52	6 - 7**
	-0,35	6 - 7**
	-0,25	6 - 7**

* Exprimé par rapport à Al(III)

** Exprimé par rapport à la somme de Al(III) et Cr(III)

Tableau 6. Concentration relative de Cl(-I) dans le film d'oxyde en fonction du potentiel.

les ions chromates. Ils montrent que si les ions chromates n'empêchent pas l'entrée des chlorures dans le film d'oxyde en circuit ouvert, ils entravent leur incorporation aux potentiels plus anodiques. Cet effet est lié, à notre avis, à la réduction des chromates. Le processus de réduction conduit à la formation du film d'oxyde mixte et aussi à sa réparation. La réaction globale de réduction des chromates:



doit être accompagnée d'une réaction d'oxydation localisée à l'interface métal-oxyde: $\text{Al} \longrightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}$ et d'une diffusion des ions Al^{3+} vers l'interface oxyde-solution. La réaction de réduction des chromates mène à la formation des deux oxydes constituant le film (Cr_2O_3 et Al_2O_3) et de plus elle consomme les protons.

En supposant que les sites préférentiels à travers lesquels les ions chlorures et chromates pénètrent dans le film sont identiques, nous pouvons expliquer l'effet inhibiteur des chromates en termes d'un déplacement du potentiel, correspondant à l'établissement d'une concentration critique des chlorures à l'interface métal-oxyde.

4.2. Comportement anodique de l'aluminium en présence de molybdates et de chlorures. Composition des films d'oxyde passivants formés à sa surface.

Le molybdène appartient (avec le tungstène, le titane et le tantale notamment) au groupe de métaux non-nobles ayant une excellente résistance à la corrosion dans des milieux acides, même lorsqu'ils contiennent les ions chlorures. Il constitue également, pour cette raison, une des principales additions permettant d'anoblir les alliages courants; l'adjonction de quelques % de molybdène aux aciers inoxydables austénitiques ou aux fontes blanches au silicium leur conférant une très bonne résistance à la corrosion. Il faut préciser que le mécanisme par lequel le molybdène exerce son effet protecteur vis à vis des aciers paraît incertain; les suggestions sur la formation

possible d'une couche superficielle d'oxychlorure MoO_2Cl_2 n'ont pas été confirmées par des études récentes des surfaces de ces aciers par la spectroscopie Auger.

En partant de l'hypothèse selon laquelle les propriétés des aciers molybdéniques étaient liées à la composition du film passivant à leur surface, nous avons tenté d'obtenir un effet semblable sur l'aluminium en formant à sa surface des films riches en oxydes de molybdène.

4.2.1. Potentiels stationnaires.

Lors de l'immersion de l'aluminium dans une solution de molybdates on observe la formation spontanée d'un film noir qui s'accompagne, au début, d'un dégagement d'hydrogène. La présence de ce film rend souvent les mesures électrochimiques irréproductibles.

Dans la plupart de nos mesures nous avons employé une solution de Na_2MoO_4 0,2 M/NaCl 0,1 M dont le pH est environ de 6. Le potentiel en circuit ouvert de l'aluminium dans cette solution est initialement très bas (-1,75 V) puis devient progressivement de moins en moins négatif, pour se stabiliser à -0,450 V.

4.2.2. Courant à l'état passif, potentiel critique.

Le courant à l'état passif, déterminé lors de la polarisation anodique en régime potentiostatique de l'aluminium dans la solution de Na_2MoO_4 0,2 M/NaCl 0,1 M, est très faible ($2 - 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et reste constant dans tout le domaine du potentiel entre E_{corr} et E_{cr} . Le potentiel critique est déterminé, après une immersion préalable de 18 heures dans la solution d'essais, au moyen de la méthode potentiostatique quasi-stationnaire. Sa valeur est de -0,25 V ($\pm 0,02$ V), ce qui correspond à un déplacement de 0,18 V par rapport au E_{cr} mesuré dans la solution de NaCl 0,1 M seul. Nous avons voulu savoir si l'effet protecteur du film d'oxyde formé spontanément sur l'aluminium en présence de molybdates persiste lorsque la solution ne contient que des anions chlorures. Nous avons déterminé le potentiel critique

de l'aluminium, recouvert préalablement d'un tel film, dans une solution de NaCl 0,1 M. Il est de $-0,39$ V, ce qui correspond à un déplacement d'environ 40 mV par rapport au E_{cr} de l'aluminium non prétraité dans la même solution. Ce déplacement, bien que faible, est tout à fait inhabituel. C'est le seul cas, à notre connaissance, où l'effet inhibiteur persiste dans une solution agressive ne contenant pas des ions inhibiteurs.

Voulant améliorer la résistance à la corrosion des ces films, nous avons essayé de les former par dépôt cathodique à partir d'une solution de Na_2MoO_4 0,1 M. Cette méthode nous a permis de préparer des films ayant une composition et une épaisseur bien reproductibles. Les conditions d'électrolyse employées lors de la formation des dépôts: un courant cathodique de $20 \mu A/cm^2$ est imposé pendant 18 heures (température ambiante, agitation constante). Les films ainsi formés ont une épaisseur de quelques dizaines de Å. Le potentiel critique mesuré dans une solution de NaCl 0,1 M pour l'aluminium recouvert de ce film préformé cathodiquement est de $-0,07$ V (comparé avec $-0,39$ V obtenu précédemment en présence du film formé par simple immersion).

On observe une certaine détérioration des films molybdéniques formés cathodiquement sur l'aluminium lors de leur immersion dans une solution de NaCl 0,1 M. Cette détérioration, se traduisant au début par l'apparition de taches, aboutit, après plusieurs jours d'immersion, à une dissolution presque complète du film. Nous avons pensé que l'instabilité des ces films pourrait être due à leur dissolution chimique ou à leur réduction par l'aluminium métallique. Divers essais de traitement final visant à homogénéiser les films, à diminuer leur porosité et à empêcher leur réduction par l'aluminium métallique ont été effectués. Ainsi par exemple, nous avons traité ces films par immersion dans l'acide nitrique concentré dans le but d'oxyder tout le molybdène présent dans le film en Mo(VI). (13) Aucune amélioration appréciable de la stabilité du film en présence de chlorures, n'était observée après ce traitement. Afin d'empêcher la réduction du film par l'aluminium métallique, nous avons déposé des films minces de métaux plus nobles (Cr, Ni, Zn ou Cd) sur la

surface de l'aluminium avant d'effectuer le dépôt cathodique dans la solution de Na_2MoO_4 . Ici non plus le résultat attendu n'a pas été obtenu, bien que le film final apparaissait plus uniforme. Dans le but d'homogénéiser les films et de diminuer leur porosité, nous avons également effectué des essais de colmatage dans diverses solutions contenant les ions CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MoO_4^{2-} ou dans l'eau. (34) Seul le colmatage dans l'eau bouillante produisait l'effet attendu (une amélioration de la stabilité du film). Ainsi, l'aluminium recouvert d'un film préformé cathodiquement et ayant subi un colmatage d'une demi-heure présente, dans la solution de NaCl 0,1 M, un déplacement du potentiel critique d'environ 1 V par rapport au potentiel critique de l'aluminium recouvert d'un film non colmaté. L'obtention de films uniformes (sans fissures, ni pores profonds) est difficile à cause de l'état de surface initial de l'aluminium qui présente souvent des inhomogénéités. De ce fait le déplacement du potentiel critique jusqu'à des valeurs de potentiel très positives est assez peu reproductible.

4.2.3. Composition des films d'oxydes formés à la surface de l'aluminium en présence de molybdates.

Le spectre ESCA caractéristique de l'aluminium recouvert d'un film formé cathodiquement dans la solution de Na_2MoO_4 0,1 M est montré sur les fig. 13 et 14. Nos analyses ont montré que la composition de ces films était relativement bien reproductible contrairement à celle des films formés par simple immersion. Il faut toutefois préciser que les mêmes signaux étaient toujours présents sur le spectre obtenu avec les deux sortes de films mentionnées. Dans la région de $\text{Al}2p$, fig. 13a, p.53, on observe un signal correspondant à une énergie de liaison de 79,7 eV que nous attribuons à Al(III) de l'oxyde d'aluminium. Nous remarquons l'absence du signal de l'aluminium métallique ce qui indique que l'épaisseur du film est plus grande que la profondeur d'émission des photoélectrons. La fig. 13b, p.53 montre le spectre de la région de $\text{Mo}3d^{3/2}$ et $\text{Mo}3d^{5/2}$, constitué par un signal très large. En suivant les règles régissant

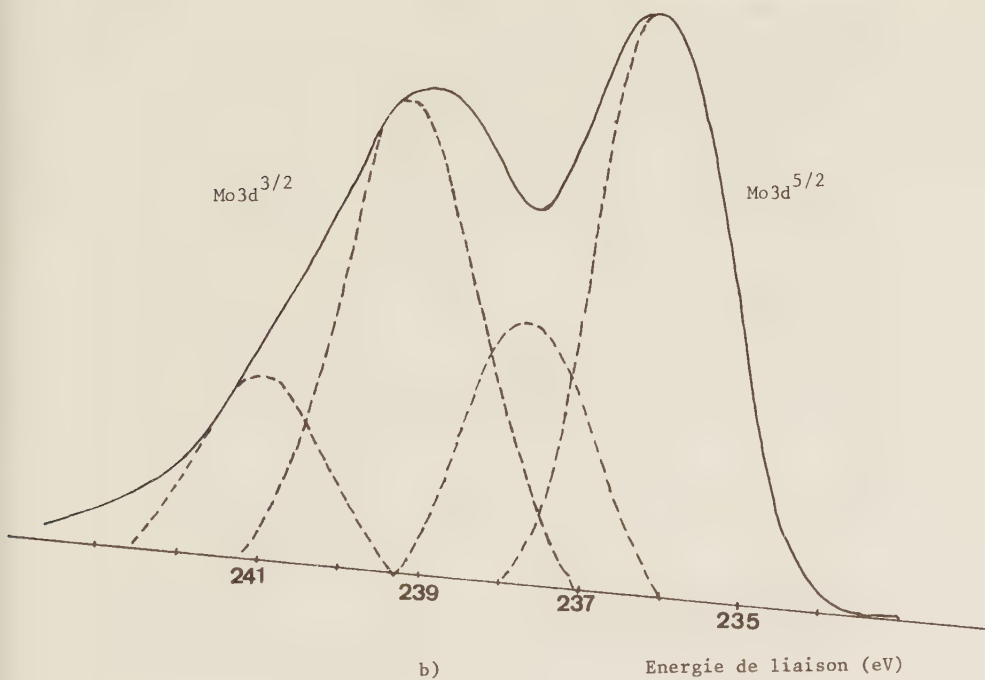
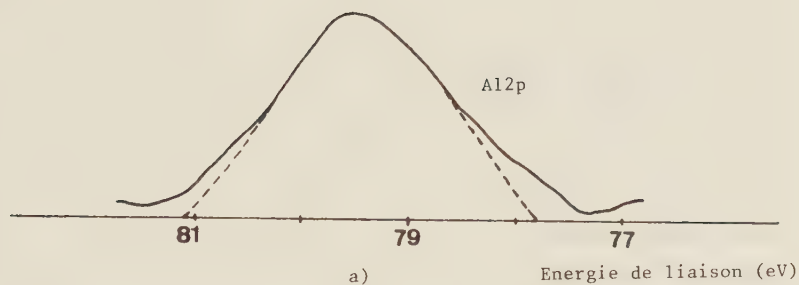


Fig.13. Spectre photoélectronique de Al2p et de Mo3d d'un échantillon d'aluminium métallique recouvert d'un film formé cathodiquement dans la solution de Na_2MoO_4 0,1 M.

l'intensité relative des signaux $3d^{3/2}$ et $3d^{5/2}$ et sachant que dans tous les composés de molybdène ces deux signaux sont séparés par $3 \pm 0,2$ eV (ce qui correspond à la valeur du couplage spin-orbite), nous avons déconvolué le spectre de la fig.13b en quatre signaux. Les énergies de liaison des deux signaux $Mo3d^{5/2}$ ainsi obtenus sont respectivement de 235,6 eV et de 237,4 eV. Nous avons donc deux espèces de molybdène différentes dans le film - une forme réduite Mo' , caractérisée par une énergie de liaison plus basse, et une forme oxydée Mo'' . En comparant ces énergies de liaison avec celles de différents composés de molybdène (tableau 7, p.55) nous avons attribué le premier signal (correspondant à la forme réduite Mo') à MoO_x , où $2 < x < 3$, et le second à l'ion MoO_4^{2-} . Il faut souligner que les molybdates peuvent exister, en solution presque neutre, sous forme des polymolybdates.(13) Il faut ajouter que le signal de $Mo3d$, observé sur les spectres des films formés par immersion, indique aussi la présence de deux sortes de molybdène, dont les énergies de liaison sont identiques à celles citées ci-dessus. Sur la fig.14, p.56, nous reproduisons le spectre de O1s. Sa déconvolution conduit aux deux signaux correspondant respectivement à des énergies de liaison de $536 \pm 0,3$ eV et de $538 \pm 0,3$ eV. Le signal déplacé vers des énergies de liaison plus élevées est attribué, par analogie avec les spectres de différents oxydes hydratés, à l'oxygène de l'eau. Le signal placé à droite du précédent correspondrait, de ce fait, à l'oxygène O^{2-} du mélange d'oxydes càd de MoO_x , MoO_4^{2-} et Al_2O_3 . Une telle déconvolution n'est pas en parfait accord avec les rapports stoechiométriques métal-oxygène. Il est possible qu'une déconvolution en trois signaux (le troisième se situant à une énergie de liaison d'environ 537 eV) soit nécessaire.

Dans le tableau 8, p.57, nous avons présenté la composition de la couche d'oxyde formée par dépôt cathodique à partir de la solution de Na_2MoO_4 (8a) et celle de cette même couche ayant subi le colmatage (8b). La diminution assez nette de la teneur de l'oxyde mixte en Al_2O_3 après le colmatage peut être expliquée par la diminution de la porosité du film. (1.1.4.)

<u>Composé</u>	<u>Energie de liaison</u> [*] (eV)
	+ 0,2 eV
MoO ₂	234,3 (96)
	235,9 (97)
	233,6 (98)
MoO _x	236,2 (96)
	235,8 (98)
MoO ₃	237,2 (96)
	237,5 (97)
	237,0 (98)
	238,3 (99)
	237,7 (100)
Na ₂ MoO ₄	237,1 (96)
	237,2 (97)
Na ₂ MoO ₄ .2 H ₂ O	237,2 (100)
Al ₂ (MoO ₄) ₃	238,5 (99)
Mo ' détecté dans le film d'oxyde formé sur l'aluminium	235,6
Mo '' détecté dans le film d'oxyde formé sur l'aluminium	237,4

Tableau 7. Energies de liaison de l'électron Mo3d^{5/2} dans différents composés du molybdène.

* Energie de liaison est donnée par rapport au niveau de l'énergie cinétique zéro, en utilisant 290 eV pour l'énergie de Cls dans le vide.

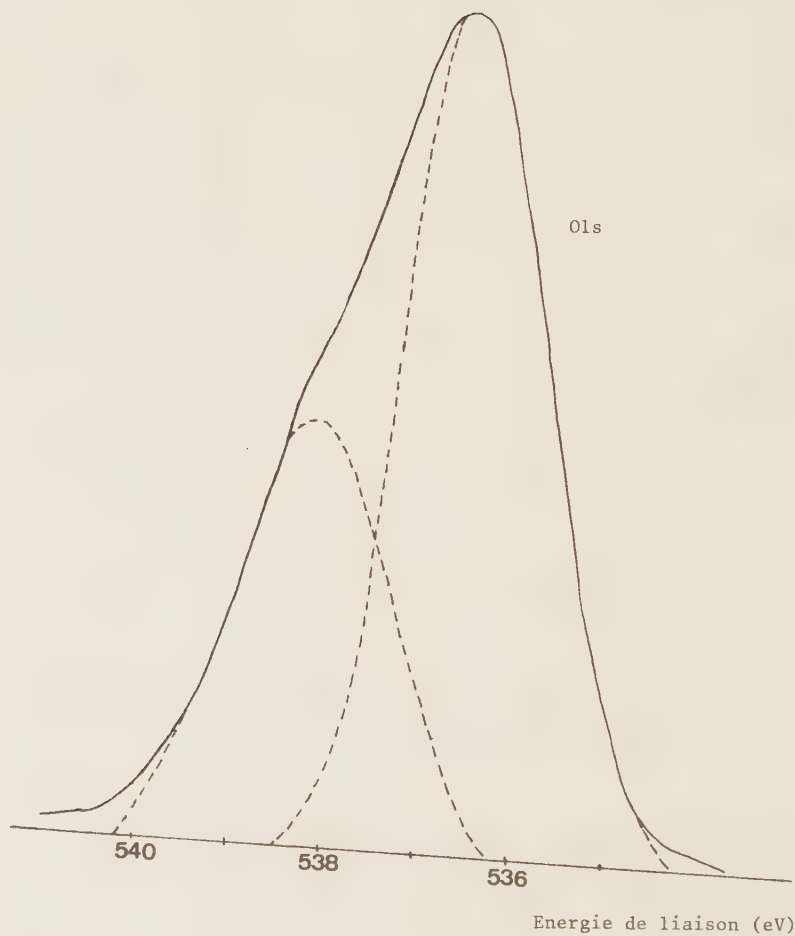


Fig.14. Spectre photoélectronique de O1s d'un échantillon d'aluminium métallique recouvert d'un film formé cathodiquement dans la solution de Na_2MoO_4 0,1 M.

	Mo _x	Mo(VI)	Al(III)	O
a)	50	10	40	150 + 175
b)	67	13	20	200 + 110
c)	32	10	58	130 + 210

Tableau 8. Composition moyenne (% atomiques) du film d'oxyde formé sur l'aluminium dans une solution de

Na₂MoO₄ :

- a) directement après sa formation
- b) après un colmatage dans l'eau bouillante
- c) après une immersion de 18 heures dans NaCl 0,1M

L'immersion de l'aluminium, recouvert du film d'oxyde formé cathodiquement et ayant subi un colmatage, dans une solution de NaCl 0,1 M provoque un changement de la composition du film (tableau 8c) et aussi de son aspect extérieur. Le film devient plus riche en Al_2O_3 (58% atomiques) et contient environ 3% atomiques de chlorures (calculé par rapport à la somme de Al(III) et de Mo(x)). Après une immersion de quelques jours de l'échantillon dans la solution de NaCl, nous observons une dissolution presque complète du film et une piqûration du substrat métallique. Nous n'indiquons pas dans le tableau 8 la composition du film formé par simple immersion de l'aluminium dans la solution de Na_2MoO_4 . La déconvolution approximative du signal Mo3d suggère, dans ce cas, une teneur en MoO_4^{2-} plus importante que celle du film formé cathodiquement.

4.2. Discussion.

La formation spontanée en présence de molybdates d'un film d'oxyde sur l'aluminium est connue depuis longtemps. (34) La seule étude, à notre connaissance, sur la composition des films formés par immersion du métal dans la solution des molybdates est due aux auteurs russes. (101,102) Selon ces auteurs, les films formés sur le zinc métallique sont composés de bleu de molybdène (l'état d'oxydation de molybdène entre V et VI) dont la composition varie entre $\text{Mo}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{Mo}_8\text{O}_{23} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$. Ces films semblent augmenter la résistance du zinc et de l'alliage Zn-Ni à la corrosion en milieu de chlorures. (103) Il a été établi que l'addition de molybdène à des aciers inoxydables améliore leur résistance à la corrosion et plus particulièrement à la corrosion par piqûres en présence de chlorures. (104,105) C'est pour cette raison que la plupart des études sur l'effet inhibiteur des molybdates additionnés à des solutions de chlorures concerne les aciers inoxydables. On compare souvent le comportement des aciers molybdéniques en milieu de chlorures avec celui des aciers inoxydables ordinaires dans des solutions contenant les molybdates et les chlorures. C'est le cas de Sugimoto et Sawada (100) qui étudient les deux sortes de films passivants par l'ESCA. Ils arrivent

à la conclusion que l'effet inhibiteur est dû à l'adsorption des molybdates à l'interface oxyde-solution et ceci aussi bien pour les aciers molybdéniques que pour les aciers inoxydables non-molybdéniques (pour ces derniers l'effet est lié à la présence de molybdates en solution). Cette hypothèse est soutenue, en plus des résultats d'analyses par l'ESCA, par l'existence d'une relation linéaire entre le logarithme de concentration de Cl^- et celui de la concentration minimale de MoO_4^{2-} nécessaire pour assurer la protection. Ces auteurs (100) étudient aussi le comportement du molybdène métallique en solution neutre de chlorures. L'oxyde MoO_3 , constituant le film passivant, n'est pas stable aux $\text{pH} > 3,7$ (13) et on observe, en polarisant anodiquement le molybdène à partir de son potentiel stationnaire (0,15 V) une dissolution active. Cette dissolution produit des ions MoO_4^{2-} ou HMoO_4^- . De Smet (106) observe une diminution importante de la solubilité dans l'eau des films anodiques formés sur le molybdène dans une solution de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ et de CH_3COOH , lorsque ceux-ci ont subi une déshydratation plus ou moins complète.

Le mécanisme d'inhibition de la corrosion des aciers basé sur la formation des molybdates de fer insolubles est proposé par Lizlovs (107) et Kodama et al. (108). Lizlovs suggère la formation initiale d'un complexe entre Fe^{2+} et MoO_4^{2-} (non protecteur) oxydé ensuite, en présence d'oxygène, en un complexe ferrique (protecteur). Ce complexe ferrique, insoluble en milieu neutre ou basique, constituerait la majeure partie du film protecteur lequell peut aussi contenir des oxydes de Fe^{3+} et des ions MoO_4^{2-} . Kodama et al. envisagent la formation de FeMoO_4 (par le mécanisme de coprécipitation) à l'intérieur des piqûres, où les conditions (potentiel et pH) y sont favorables, ce qui retarderait leur propagation. Tous ces résultats suggèrent un mécanisme d'inhibition basé sur la présence des ions MoO_4^{2-} dans le film passivant. En apparence contradiction avec ces travaux, Janiv et al. (109) ont observé, à l'aide de la spectroscopie Auger, un appauvrissement en molybdène et un enrichissement en chrome (par rapport à la composition moyenne de l'acier) des films passivants formés sur les aciers

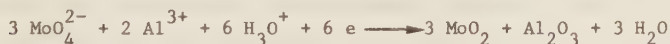
molybdéniques. Ceci montre que le mécanisme d'inhibition de la corrosion par piqûres des aciers, que ce soit par le molybdène allié ou par les molybdates en solution, n'est pas encore clairement établi. Cette affirmation est également vraie dans le cas de l'aluminium où, à notre connaissance, seuls Böhm et Uhlig (59) ont étudié l'effet inhibiteur des molybdates en présence de chlorures. Selon ces auteurs, l'irreproductibilité de leur résultats (potentiel critique) serait due à la réduction des ions MoO_4^{2-} à la surface de l'aluminium. Nos résultats montrent qu'en effet une telle réduction a lieu avec la formation d'un oxyde mixte composé de Al_2O_3 , MoO_x et MoO_4^{2-} .

Les résultats concernant les molybdates sont comparables à ceux obtenus en présence de chromates comme anions inhibiteurs. Le déplacement du potentiel critique de l'aluminium dans la solution de Na_2MoO_4 0,2 M/ NaCl 0,1 M, par rapport à celui dans la solution de NaCl 0,1 M est tout à fait comparable au déplacement obtenu par l'addition de la même concentration des chromates. Autrement dit, l'effet inhibiteur des molybdates sur la corrosion par piqûres de l'aluminium en présence de chlorures est vraisemblablement de même nature que celui exercé par les chromates. Bien que les potentiels critiques de l'aluminium dans la solution de Na_2MoO_4 0,2 M/ NaCl 0,1 M et de Na_2CrO_4 0,2 M/ NaCl 0,1 M soient identiques (-0,25 V), l'incertitude des valeurs expérimentales ne nous permet pas de conclure formellement à un effet inhibiteur identique de ces deux anions.

Il existe d'ailleurs une différence importante entre les effets sur le comportement anodique de l'aluminium de ces deux anions. Bien que l'effet protecteur du film formé en présence de molybdates ne soit pas permanent (il disparaît après une immersion prolongée de l'échantillon dans la solution des chlorures) il persiste, pendant un temps assez long, en absence d'ions inhibiteurs dans la solution agressive. Ceci se traduit par un déplacement, dans le sens anodique, du potentiel critique de l'aluminium recouvert de ce film d'oxyde mixte. Nous pensons que c'est l'instabilité chimique de ce film c'est-à-dire sa dissolution en milieu neutre de chlorures, qui est à l'origine de sa lente détérioration et de ce fait, de la perte de

son effet protecteur. Par contre, un tel effet protecteur n'est pas observé pour les films formés sur l'aluminium en solution de chromates, sans la présence simultanée d'anions inhibiteurs en solution agressive. Quant à l'épaisseur plus grande des films molybdéniques (par rapport aux films formés dans une solution des chromates de même pH)*, elle peut s'expliquer par une tendance des molybdates à être réduits plus facilement. ($E_{\text{oMoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2} = -0,12 \text{ V}$, $E_{\text{oCrO}_4^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3} = 0,69 \text{ V}$).

Les résultats présentés ci-dessus montrent le caractère complexe de l'action inhibitrice exercée par les ions molybdates sur la corrosion de l'aluminium (et probablement de certains autres métaux) en milieu d'halogénures. Les anions molybdates, dans une solution des chlorures, se comportent d'une façon analogue aux anions chromates en provoquant un déplacement modéré du potentiel critique dans le sens anodique dont l'importance dépend du rapport des concentrations anion inhibiteur/anion agressif. Cet effet semble être lié, comme pour les chromates, à l'adsorption et la réduction successive des molybdates à la surface de l'aluminium :



accompagnée de l'oxydation d'aluminium à l'interface métal-oxyde :



Le film d'oxyde, de couleur noire, formé ainsi à la surface de l'aluminium ne possède pas des propriétés protectrices particulières, vraisemblablement en raison de sa porosité. La situation est tout à fait différente dans le cas des films obtenus par dépôt cathodique (sur l'aluminium) à partir d'une solution des molybdates. Ces films se distinguent par un effet inhibiteur inhabituel qui se manifeste par un déplacement du potentiel critique, dans une solution des chlorures, vers des valeurs très positives voisines de 0,7 V.

* Cette observation est basée sur la présence d'un signal de $\text{Al}(0)$ sur les spectres des films formés en présence de chromates et sur son absence sur les spectres des films molybdéniques.

Cet effet, qui n'est pas lié à la présence des molybdates dans la solution, pourrait être de même nature que celui observé avec des aciers inoxydables molybdéniques et avec des fontes blanches au silicium et au molybdène. Les propriétés protectrices du film d'oxyde mixte formé par dépôt cathodique se dégradent après une immersion prolongée dans la solution de NaCl, en raison de la solubilité de certains de ses constituants.

4.3. Comportement anodique de l'aluminium métallique en présence de différents mélanges d'anions inhibiteurs.

Nous avons étudié, dans cette dernière partie de notre travail, le comportement anodique de l'aluminium dans une solution de NaCl 0,1 M contenant des mélanges de différents anions inhibiteurs. Nous avons pris comme solution de base NaNO_3 1 M/NaCl 0,1 M dans laquelle nous ajoutons respectivement Na_2CrO_4 0,5 M, Na_2SO_4 0,5 M, Na_2MoO_4 0,5 M ou CH_3COONa 1 M.

Les courbes de polarisation anodique sont enregistrées à une vitesse de 10 mV/10 min. et ceci après une immersion préalable de l'échantillon dans la solution d'essais pendant 18 heures. La reproductibilité des valeurs de potentiel critique est de $\pm 0,02$ V. Les résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau 9, p.63 et les courbes de polarisation caractéristiques sont montrées sur la fig.16, p.64.

Comme nous pouvons le remarquer sur la courbe de polarisation de l'aluminium dans la solution de NaNO_3 1 M/NaCl 0,1 M, l'effet des nitrates sur le comportement anodique de ce métal est assez complexe. Nous observons d'abord un domaine de potentiel situé entre le potentiel de corrosion et une valeur d'environ -0,05 V, où les nitrates exercent un net effet passivant sur l'aluminium. Ceci se traduit par un courant à l'état passif très faible ($2 - 3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) et stable en fonction du temps. Aux potentiels plus anodiques, supérieurs à -0,05 V, le courant augmente progressivement avec le

	Solution	$i_{\text{passif}} \text{ } (\mu\text{A}/\text{cm}^2)$	$E_{\text{cr}} \text{ } (\text{V})$
1.	NaNO_3 1M/ NaCl 0,1M	60 - 80	1,7
2.	NaNO_3 1M/ NaCl 0,1M/ Na_2CrO_4 0,5M	3	1,9
3.	NaNO_3 1M/ NaCl 0,1M/ Na_2SO_4 0,5M	50	2
4.	NaNO_3 1M/ NaCl 0,1M/ CH_3COONa 1M	5	1,7
5.	NaNO_3 1M/ NaCl 0,1M/ Na_2MoO_4 0,5M	3	1,6

Tableau 9. Courant à l'état passif et potentiel critique de l'aluminium dans une solution de NaCl 0,1M contenant des mélanges de différents anions inhibiteurs.

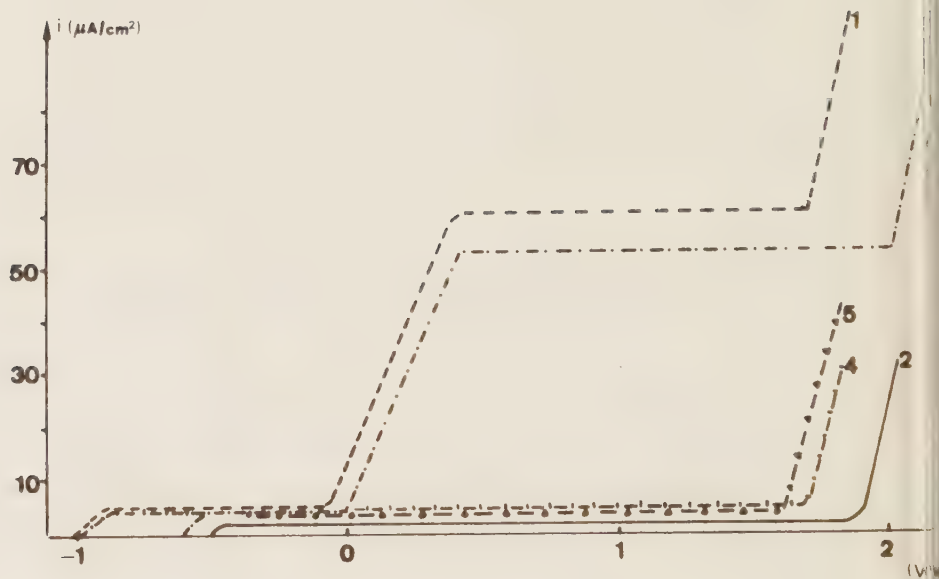


Fig.15. Courbes de polarisation anodique quasi-stationnaires effectuées sur l'aluminium dans différentes solutions:

1. NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M
2. NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M/ Na_2CrO_4 0,5 M
3. NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M/ Na_2SO_4 0,5 M
4. NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M/ CH_3COONa 1 M
5. NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M/ Na_2MoO_4 0,5 M

potentiel jusqu'à une valeur de $60 - 80 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cette augmentation du courant à l'état passif et sa valeur élevée sont assez inhabituelles car, en présence d'autres anions inhibiteurs tels que par ex. les chromates ou les molybdates, ce courant reste faible et constant dans tout le domaine de potentiel entre E_{corr} et E_{cr} . Il faut ajouter que le palier de courant à environ $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, fig.16, constitue, en fait, une approximation. Le courant n'est pas constant dans ce domaine, cependant à cause de la mauvaise reproductibilité de ces variations, elles ne sont pas représentées. Dans ce domaine de potentiel intermédiaire, nous observons un ternissement de la surface de l'aluminium qui correspond, à notre avis, à une corrosion uniforme de l'aluminium. Ceci pourrait expliquer l'irreproductibilité du courant mesuré dans ce domaine de potentiel. Le mode de corrosion change au potentiel critique (1,7 V) à partir duquel le courant augmente brusquement avec des oscillations, d'une manière caractéristique de la corrosion par piqûres.

L'adjonction des chromates, des molybdates ou des acétates dans la solution de NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M modifie sensiblement la valeur du courant à l'état passif de l'aluminium. (fig.16) De plus, ce courant, de l'ordre de $5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, comparable à celui observé lors de la polarisation de l'aluminium en présence de $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ou $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, reste constant dans tout le domaine de potentiel entre E_{corr} et E_{cr} .

La variation du potentiel critique en fonction de la nature de l'anion ajouté à la solution de base n'est pas, à notre avis, assez significative pour pouvoir l'interpréter valablement.

L'addition de sulfates dans la solution de base contenant NaNO_3 1 M/ NaCl 0,1 M n'influence que très peu le comportement de l'aluminium par rapport à celui observé dans la solution ne contenant que des nitrates et chlorures. Le courant à l'état passif y augmente également à partir d'un certain potentiel ($\sim -0,02$ V) pour se stabiliser à une valeur élevée ($\sim 55 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) avant d'augmenter de nouveau au potentiel critique. Comme en absence de sulfates, nous observons un ternissement de la surface de l'aluminium dans

le domaine de potentiel intermédiaire. Bien que les sulfates eux-mêmes ne soient pas agressifs vis-à-vis de l'aluminium ($E_{cr} > 3$ V), ils n'agissent pratiquement pas comme inhibiteurs en présence de chlorures. Autrement dit, on n'observe pas de déplacement du potentiel critique de l'aluminium en ajoutant les sulfates dans la solution de NaCl 0,1 M. Nous avons analysé au moyen de l'ESCA quelques échantillons d'aluminium comportant un film d'oxyde formé par immersion dans une solution de Na_2SO_4 1 M/NaCl 0,1 M. Ces analyses montrent une incorporation importante des sulfates (23% atomiques par rapport à Al(III)) non réduits (présence d'un seul signal de S2p). La teneur de ce film d'oxyde en chlorures est de 3% atomiques. Remarquons que les sulfates sont les seuls oxyanions, parmi ceux qui ont fait l'objet de la présente étude, qui ne soient pas au moins partiellement réduits à l'intérieur du film d'oxyde. Ils sont aussi les seuls à ne pas agir comme inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion par piqûres de l'aluminium en présence de chlorures.

4.3.1. Discussion.

L'utilisation des mélanges de plusieurs anions inhibiteurs afin d'obtenir la protection la plus efficace contre la corrosion est assez répandue en pratique. (34)

Les nitrates sont, en général, considérés comme des inhibiteurs efficaces de la corrosion par piqûres de divers métaux, dont l'aluminium. Selon certains auteurs, l'effet des nitrates dépend du rapport des concentrations nitrates/chlorures et qu'au dessous d'un certain rapport critique, les nitrates n'ont plus d'action inhibitrice. Ce comportement est observé dans le cas du nickel (110), du fer (111) et de quelques alliages de l'aluminium (112, 113). Bien que Bönni et Uhlig (59) ne mentionnent pas ce genre de comportement dans le cas de l'aluminium pur, nous avons tout même choisi, pour nos mesures, un rapport NO_3^-/Cl^- supérieur aux valeurs critiques indiquées dans la littérature.

Les analyses par l'ESCA des films d'oxyde formés sur l'aluminium

dans une solution de NaNO_3 1 M montrent, que l'adsorption des ions NO_3^- est suivie de leur réduction. (114) La présence de NH_4^+ ou de NH_3 à l'intérieur du film a été postulée. En revanche, les nitrates ne sont pas détectés dans le film ce qui montre que s'ils y sont présents, c'est en quantité plus faible que la limite de détection de cette technique (3% atomiques).

La variation du courant à l'état passif de l'aluminium en présence de nitrates, plus particulièrement sa valeur élevée, indique que l'effet inhibiteur des nitrates est de nature différente de celui des chromates par ex.. Bien que le potentiel critique soit fortement déplacé par rapport à celui de l'aluminium dans une solution de NaCl 0,1 M, l'aluminium ne reste pas entièrement passif dans tout le domaine de potentiel entre E_{corr} et E_{cr} . Il faut mentionner à ce propos l'étude de El Din et al. (115) sur le comportement anodique du zinc dans une solution des nitrates seuls. Ces auteurs notent une forte augmentation du courant à l'état passif avec l'accroissement de la concentration des ions NO_3^- . Nous n'avons pas étudié l'influence de la concentration des nitrates sur la valeur du courant à l'état passif mais il est possible qu'elle existe aussi dans le cas de l'aluminium.

Nous observons un effet cumulé des ions inhibiteurs - $\text{NO}_3^-/\text{CrO}_4^{2-}$, $\text{NO}_3^-/\text{MoO}_4^{2-}$ et $\text{NO}_3^-/\text{CH}_3\text{COO}^-$ - sur le comportement anodique de l'aluminium dans la solution de NaCl 0,1 M. Cet effet permet d'étendre le domaine passif de l'aluminium par rapport à celui observé en présence de nitrates seuls dans la solution de chlorures.

Il faut souligner que nous avons étudié le comportement anodique de l'aluminium pour un seul rapport des concentrations et qu'il est probable que ce comportement change avec le rapport des concentrations des anions inhibiteurs et des ions chlorures.

5. CONCLUSIONS.

Cette étude avait pour but de rechercher des informations sur le mécanisme d'action des certains anions qui jouent, vis-à-vis de l'aluminium, le rôle d'inhibiteurs de la corrosion par piqûres, en associant les mesures électrochimiques avec les analyses par la spectroscopie de photoélectrons.

Les constatations les plus importantes de nos résultats sont les suivantes :

1) l'adsorption de tous les anions inhibiteurs ayant fait l'objet de cette étude est suivie de leur réduction partielle à l'intérieur du film d'oxyde, avec formation d'un film d'oxyde mixte déjà au potentiel stationnaire. Cet oxyde mixte est riche par exemple en Cr_2O_3 ou MoO_x .

2) les anions sulfates, bien que adsorbés en forte quantité à la surface du film d'oxyde recouvrant l'aluminium, ne sont pas réduits à l'intérieur du film.

3) au potentiel stationnaire (lors d'une simple immersion de l'aluminium dans la solution) nous observons l'incorporation d'une quantité identique de chlorures que ce soit en présence ou en absence des anions inhibiteurs dans la solution de NaCl 0,1 M. (6 - 7% atomiques)

4) par contre, la quantité de chlorures incorporés dans le film est nettement différente au voisinage du potentiel critique selon que la solution agressive contienne ou non des anions inhibiteurs: 13% atomiques pour NaCl 0,1 M et 6 - 7% atomiques pour NaCl 0,1 M / Na_2CrO_4 0,2 M.

Nos résultats montrent que l'effet inhibiteur des chromates et des molybdates est indiscutablement lié à leur réduction à l'intérieur du film d'oxyde. Cette réaction de réduction jouerait un double rôle dans le mécanisme d'inhibition : dans la mesure où elle

entraîne la consommation des protons, elle permettrait éventuellement de freiner l'acidification locale à l'intérieur du film d'oxyde et de favoriser sa réparation. Ce ne serait donc pas l'augmentation de la stabilité du film d'oxyde formé en présence des anions inhibiteurs mais le fait que sa formation et sa réparation sont facilitées qui serait à l'origine de son meilleur effet protecteur. Ceci est confirmé également par le fait que la présence d'un oxyde mixte préformé à la surface de l'aluminium n'est pas à elle seule suffisante pour obtenir un déplacement du potentiel critique dans la solution de NaCl (à l'exception toutefois des films molybdéniques).

Le rôle crucial joué par la réduction des anions dans le processus d'inhibition est confirmé par les résultats obtenus en présence de sulfates. Ce sont les seuls oxyanions, à notre connaissance, qui ne sont pas partiellement réduits à l'intérieur du film d'oxyde et ils sont aussi les seuls à ne pas agir en inhibiteurs de la corrosion par piqûres de l'aluminium.

Les théories, assez répandues, qui tendent à expliquer le déplacement du potentiel critique par l'adsorption compétitive des anions agressifs et anions inhibiteurs ne nous paraissent pas compatibles avec nos résultats. D'abord parce que l'incorporation de chlorures dans le film d'oxyde n'est apparemment pas influencée par la présence des anions inhibiteurs (3) et ensuite parce que malgré l'adsorption massive des sulfates ceux-ci n'exercent pratiquement aucune action inhibitrice en présence de chlorures.

La dernière constatation (4) nous paraît particulièrement intéressante. Le fait que la quantité de chlorures incorporés dans le film ne change pas avec le potentiel en présence des anions inhibiteurs mais, par contre, augmente considérablement en leur absence, peut être expliqué en admettant que les sites par lesquels les anions pénètrent dans le film sont communs pour tous les anions (agressifs et inhibiteurs). L'action inhibitrice consisterait alors en un déplacement du potentiel nécessaire à l'établissement de la concentration critique de chlorures à l'interface métal-oxyde.

Autrement dit, les anions inhibiteurs retarderaient, par le fait de leur réduction, la pénétration des anions agressifs dans le film. Ceci, non pas en circuit ouvert, mais aux potentiels plus anodiques.

Les films d'oxyde formés sur l'aluminium en présence de molybdates doivent être considérés à part. Le déplacement du potentiel critique observé pour ces films en absence de molybdates dans la solution agressive est tout à fait inhabituel. Nous pensons que, dans ce cas, ce sont les produits de la réaction de réduction de MoO_4^{2-} qui déterminent l'effet inhibiteur observé.

Bibliographie

- 1) A.J. de Bethune, N.A.S. Loud, Encyclopedia of Electrochem., Reinhold (1964).
- 2) R.C. Plumb, J.Phys.Chem., 66,866 (1962).
- 3) T. Haggyard, W.B. Earl, J.Electrochem.Soc., 114,694 (1967).
- 4) A. Conte, L. Campanella, Electrochim.Metallorum, 3,183 (1968).
- 5) L.Campanella, A. Conte, Plating, 56,813 (1969).
- 6) S.Tajima et al., Electrochim.Acta, 1,205 (1959).
- 7) H.P.Godard et al., The Corrosion of Light Metals, L.Wiley & Sons (1963).
- 8) J.W.Diggle, A.K.Vijh, Oxides and Oxide Films, M.Dekker (1976).
- 9) L.Young, Anodic Oxide Films, Academic Press (1961).
- 10) E.J.Verwey, Z.Kryst., 91,65,317 (1935).
- 11) M.C.Bloom, L.Goldenberg, Corrosion Sci., 5,623 (1965).
- 12) R.K.Hart, Trans.Faraday Soc., 53,1020 (1957).
- 13) M.Pourbaix, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars (1963).
- 14) K.H.Gayer, L.C.Thompson, O.T.Zajicek, Canad.J.Chem., 36,1268 (1958).
- 15) R.W.Franklin, Nature, London, 180,1470 (1957).
- 16) K.F.Lorking, J.E.O.Mayne, J.Appl.Chem., 11,170 (1961).
- 17) J.E.Norman, Corrosion Sci., 17,39 (1977).
- 18) M.J.Dignam, J.Electrochem.Soc., 109,192 (1962).
- 19) R.K.Hart, Proc.R.Soc.London, A 236,68 (1956).
- 20) N.Cabrera, N.F.Mott, Rep.Progr.Phys., 12,163 (1949).
- 21) M.S.Hunter, P.Fowle, J.Electrochem.Soc., 103,482 (1956).
- 22) V.H.Troutner, Corrosion, 15,9t (1959).
- 23) S.Tajima, Adv.Corrosion Sci.Technol., 1,229 (1970).
- 24) W.Vedder, D.A.Vermilyea, Trans.Faraday Soc., 65,561 (1969).
- 25) W.J.Bernard, J.J.Randall, J.Electrochem.Soc., 108,822 (1961).
- 26) E.Deltombe, M.Pourbaix, Corrosion, 14,496t (1956).
- 27) W.J.Bernard, J.J.Randall, J.Electrochem.Soc., 107,483 (1960).
- 28) D.G.Altenpohl, Corrosion, 18,143 (1962).
- 29) D.G.Altenpohl, Aluminium, 33,78 (1957).
- 30) R.S.Alwitt, J.Electrochem.Soc., 118,1730 (1971).
- 31) J.W.Diggle, T.C.Downie, C.W.Goulding, Chem.Rev., 69,365 (1969).
- 32) R.K.Hart, Trans.Faraday Soc., 50,269 (1954).

- 33) J.F.Murphy, *Plating*, 54,1241 (1967).
- 34) S.Wernick, *Surface Treatment of Aluminium*, Robert Draper Ltd., (1972).
- 35) P.F.Schidt, *J.Electrochem.Soc.*, 115,167 (1968).
- 36) K.V.Heber, *Electrochim.Acta*, 23,135 (1978).
- 37) J.W.Diggle, A.K.Vijh, *Oxides and Oxide Films*, M.Dekker (1973).
- 38) E.Raub, H.Hauser, A.von Krusenstjen, *Metalloberfläche*, 15,134 (1961).
- 39) M.A.Heine, M.J.Pryor, *J.Electrochem.Soc.*, 110,1205 (1963).
- 40) M.A.Heine, M.J.Pryor, D.S.Keir, *J.Electrochem.Soc.*, 112,24 (1965).
- 41) S.M.Ahmed, *J.Phys.Chem.*, 73,3546 (1969).
- 42) R.Parsons dans *Modern Aspects of Electrochemistry*, vol.1, Butterworths, London (1954).
- 43) B.Jakuszwski, Z.Kozlowski, *Roczniki Chem.*, 36,1873 (1962).
- 44) L.Antropov, *J.Indian Chem.Soc.*, 35,309 (1958).
- 45) T.N.Andersen, J.L.Anderson, H.Eyrin, *J.Phys.Chem.*, 73,3562 (1969).
- 46) A.J.Bard, *Encyclopedia of Electrochem. of Elements*, vol.6, M.Dekker (1976).
- 47) G.A.Parks, *Chem.Rev.*, 65,177 (1965).
- 48) J.O'M.Bockris, D.M.Drazic, *Electrochemical Science*, Taylor & Francis Ltd., London (1972).
- 49) T.C.Downie, J.W.Goulding, *Metallurgia* vol.LXVIII, 406,93 (1963).
- 50) T.P.Hoar, *Corrosion Sci.*, 7,341 (1967).
- 51) M.J.Pryor, *Localized Corrosion*, p.2, N.A.C.E. Houston (1974).
- 52) T.P.Hoar, D.C.Mears, G.P.Rothwell, *Corrosion Sci.*, 5,279 (1965).
- 53) D.A.Vermilyea, *J.Electrochem.Soc.*, 118,529 (1971).
- 54) J.Augustynski, *Corrosion Sci.*, 13,955 (1973).
- 55) M.G.Alvarez, J.R.Galvele, *Corrosion*, 32,285 (1976).
- 56) S.B.de Wexler, J.R.Galvele, *J.Electrochem.Soc.*, 121,1271 (1974).
- 57) K.J.Vetter, H.H.Strehblow, *Localized Corrosion*, p.240, N.A.C.E. Houston (1974).
- 58) J.R.Galvele, *J.Electrochem.Soc.*, 123,464 (1976).
- 59) H.Böhni, H.H.Uhlig, *J.Electrochem.Soc.*, 116,906 (1969).
- 60) Z.A.Foroulis, M.J.Thubrikar, *J.Electrochem.Soc.*, 122,1296 (1975).
- 61) A.Broli, H.Holtan, *Corrosion Sci.*, 13,237 (1973).
- 62) M.Janik - Czachor, *Br.Corrosion J.*, 6,57 (1971).
- 63) Z.A.Foroulis, M.J.Thubrikar, *Electrochim.Acta*, 21,225 (1976).
- 64) J.R.Galvele, S.M. de Micheli, *Corrosion Sci.*, 10,795 (1970).
- 65) J.J.Mc Mullen, M.J.Pryor, *Proc. 1st Int. Congress on Metallic Corrosion*, p.52, Butterworths, London (1961).

- 66) J.A.Richardson, G.C.Wood, Corrosion Sci., 10,313 (1970).
- 67) J.A.Richardson, G.C.Wood, J.Electrochem.Soc., 120,193 (1973).
- 68) D.A.Vermilyea, W.Vedder, Trans.Faraday Soc., 66,2644 (1970).
- 69) Z.Szklarska - Smialowska, M.Janik - Czachor, Corrosion Sci., 11,901 (1971).
- 70) H.P.Leckie, J.Electrochem.Soc., 117,1152 (1972).
- 71) K.Siegbahn, C.Nordling, A.Fahlman, R.Nordberg, K.Hamrin, J.Hedman, G.Johansson, T.Bergmark, S.E.Karlsson, I.Linndgren, B.Lindgren, ESCA - Atomic, Molecular and Solid State Structures Studied by Means of Electron Spectroscopy, Almgrist & Wiksell, Stockholm (1967).
- 72) K.Siegbahn, C.Nordling, G.Johansson, P.F.Hedman, P.F.Hedén, K.Hamrin, U.Gelius, T.Bergmark, L.O.Werme, R.Manne, Y.Baer, ESCA Applied to Free Molecules, North-Holland, Amsterdam (1969).
- 73) C.S.Fadley, S.B.M.Hagstrom, M.P.Klein, D.A.Shirley, J.Chem.Phys., 48,3779 (1968).
- 74) H.Robinson, Proc.R.Soc.London, A 104,455 (1923).
- 75) C.K.Jørgensen, H.Berthou, K.Dan.Vidensk.Selsk.Mat.Fys.Medd., 38, no 15 (1972).
- 76) C.K.Jørgensen, Chimia, 25,213 (1971).
- 77) C.K.Jørgensen, Modern Aspects of Ligand Field Theory, North-Holland, Amsterdam (1971).
- 78) C.K.Jørgensen, Orbitals in Atoms and Molecules, Academic Press, London (1962).
- 79) D.A.Shirley, J.Vac.Sci.Technol., 12,280 (1975).
- 80) R.C.Leckey, Phys.Rev., A 13,1043 (1976).
- 81) C.K.Jørgensen, H.Berthou, Discuss.Faraday Soc., 54,269 (1973).
- 82) H.Berthou, C.K.Jørgensen, Anal.Chem., 47,482 (1975).
- 83) C.D.Wagner, Anal.Chem., 44,1050 (1972).
- 84) A.Barrie, Chem.Phys.Lett., 19,109 (1973).
- 85) M.Klasson, J.Hedman et al., Physica Scripta, 5,93 (1972).
- 86) J.C.Carver, G.K.Schweitzer, T.A.Carlson, J.Chem.Phys., 57,973 (1972).
- 87) G.C.Allen, M.T.Curtis et al., J.Chem.Soc. Dalton, 1675 (1973).
- 88) J.Augustynski, J.Painot, J.Electrochem.Soc., 123,841 (1976).
- 89) C.Edeleanu, U.R.Evans, Trans.Faraday Soc., 65,683 (1949).
- 90) M.J.Pryor, Z.Elektrochem., 62,782 (1958).
- 91) M.A.Heine, M.J.Pryor, J.Electrochem.Soc., 114,1001 (1967).
- 92) P.J.Anderson, M.E.Hocking, J.Appl.Chem., 8,352 (1958).

- 93) J.A.Richardson, G.C.Wood, W.H.Sutton, Thin Solid Films, 16,99 (1973).
- 94) K.Kawano, N.Baba, S.Tajima, Denki Kagaku, 40,29,632 (1972).
- 95) M.F.Abd Rabbo, J.A.Richardson, G.C.Wood, C.K.Jackson, Corrosion Sci., 16,677 (1976).
- 96) K.S.Kim, W.E.Baitinger, J.W.Amy, N.Winograd, J.Electron Spectr., 5,351 (1974).
- 97) W.E.Swartz, D.M.Hercules, Anal.Chem., 43,1774 (1971).
- 98) C.Trenet - Noel, J.Verbist, J.Gobillon, J.Microsc.Spectrosc.Electro., 1,255 (1976).
- 99) V.I.Nefedov, N.P.Sergushin, Ya.V.Salyn, Gy.Gati, V.F.Dzurinsky, J.Microsc.Spectrosc.Electron., 1,551 (1976).
- 100) K.Sugimoto, J.Sawada, Corrosion, 32,347 (1976).
- 101) B.E.Reznik, L.P.Tsyganyuk, Zh.Anal.Khim., 19,584 (1964).
- 102) E.E.Kris, V.K.Rudenko, K.B.Yatsimirski, Zh.Neorg.Khim., 16,2147 (1971).
- 103) G.A.Yakimenko et al., Zash.Met.,13,123 (1977).
- 104) N.Tomashov, G.Chernova, O.Marcova, Corrosion, 20,166t (1964).
- 105) J.Horvath, H.H.Uhlig, J.Electrochem.Soc., 115,791 (1968).
- 106) D.J. De Smet, Electrochim.Acta, 21,1137 (1976).
- 107) E.A.Lizlovs, Corrosion, 32,263 (1976).
- 108) T.Kodama, J.R.Ambrose, Corrosion, 33,155 (1977).
- 109) A.E.Yaniv, J.B.Lumsden, R.W.Staehle, J.Electrochem.Soc., 124,490 (1977).
- 110) H.H.Strehblow, B.Titze, Corrosion Sci., 17,461 (1977).
- 111) K.J.Vetter, H.H.Strehblow, Ber.Bunsen.Phys.Chem., 74,449 (1970).
- 112) A.M.Mc Kissick, A.A.Adams, R.T.Foley, J.Electrochem.Soc., 117,1459 (1970).
- 113) A.A.Adams, K.E.Eagle, R.T.Foley, J.Electrochem.Soc., 119,1692 (1972).
- 114) J.Augustynski, H.Berthou, J.Painot, Chem.Phys.Lett., 44,221 (1976).
- 115) A.M.Shams El Din, M.G.A.Khedr, Corrosion Sci., 12,393 (1972).

